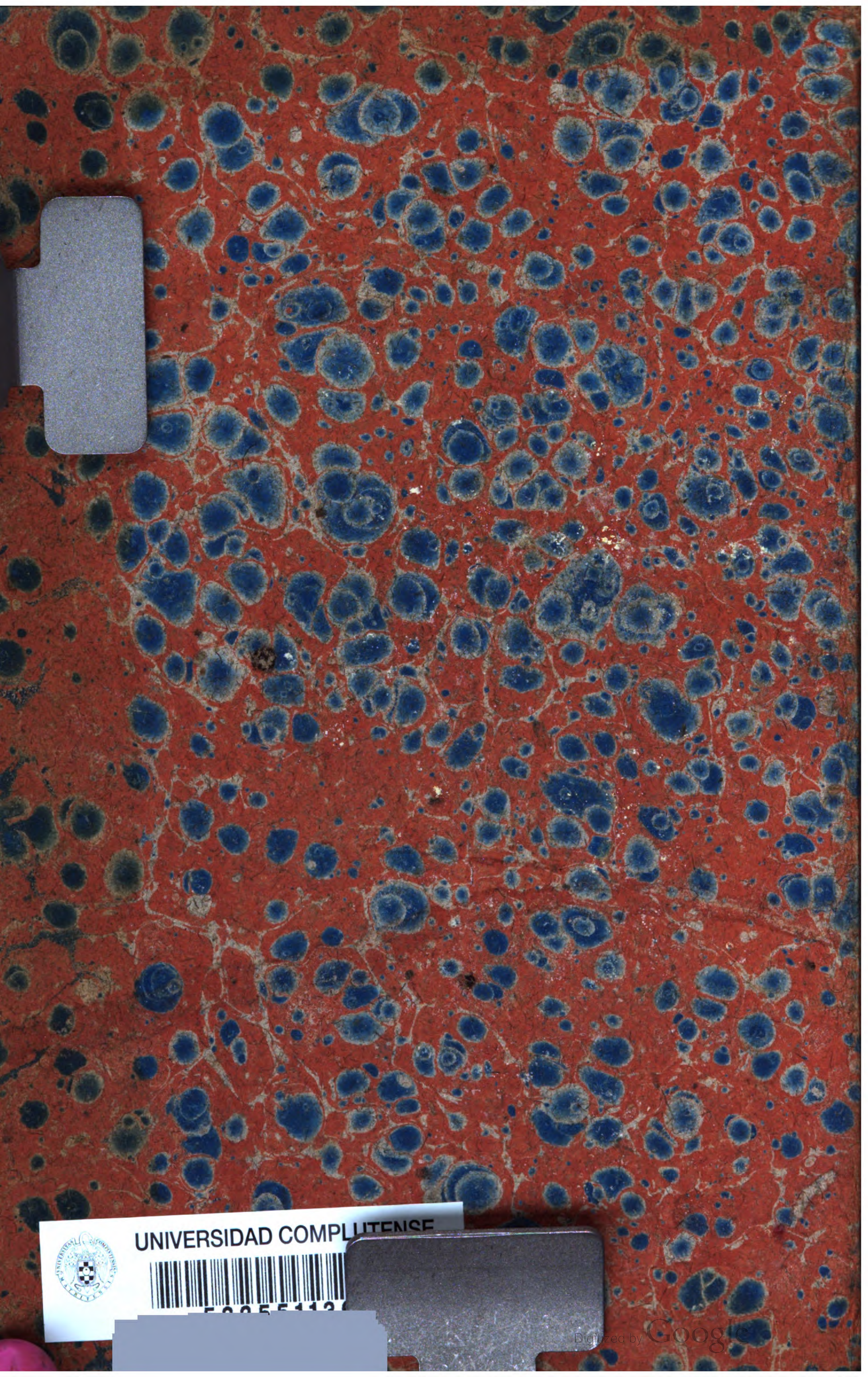
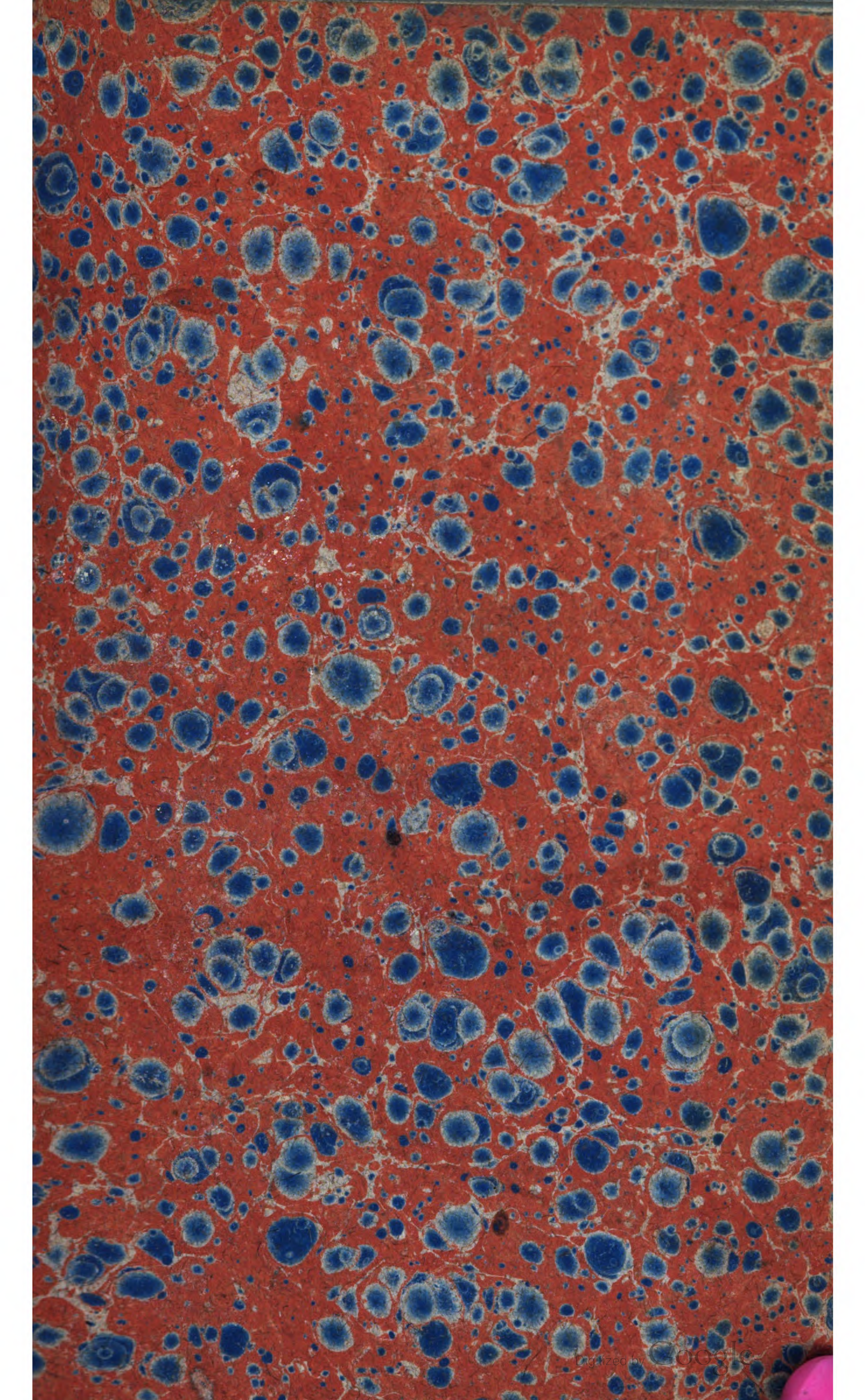






ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1864.



Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT.

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. WURTZ ET VERDET.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME Ier.



PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1864



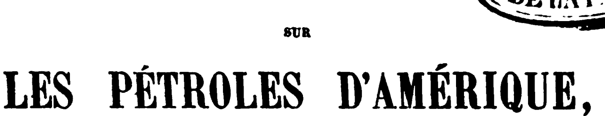
ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR



LES PÉTROLES D'AMÉRIQUE,

PAR MM. J. PELOUZE ET AUG. CAHOURS.

Les historiens les plus anciens signalent dans leurs écrits l'existence de liquides inflammables s'échappant, à la manière de l'eau, des fissures du sol. Chez les peuples primitifs ces liquides furent employés aux usages les plus grossiers de l'économie domestique, tandis que les nations plus civilisées les utilisèrent comme moyen de produire de la chaleur ou de la lumière dans diverses applications industrielles. Tel était le produit qui, suivant le récit d'Hérodote, venait sourdre au pied des montagnes de l'île de Zante, et que les habitants mettaient à profit pour des usages variés.

Quelques-unes de ces sources naturelles s'étant enflammées spontanément et brûlant depuis des siècles, par suite du renouvellement continu du liquide qui les alimentait, furent considérées par les adorateurs du feu comme la manifestation la plus éclatante de la divinité.

Ces huiles minérales de nature très-diverse, confondues sous le nom de *pétrole* (huile de pierre), devinrent plus tard l'objet d'un commerce important. La Perse, l'Inde, quelques contrées situées sur les bords de la mer Caspienne,

certaines provinces de l'Italie, nous offrent des exemples remarquables de l'existence de pareilles sources.

Ces substances, malgré toute leur importance, n'étaient cependant l'objet que d'une consommation assez limitée, lorsqu'il y a cinq ans environ on signala, dans plusieurs parties de l'Amérique du Nord, l'existence de réservoirs considérables d'une huile semblable au pétrole, susceptible d'être employée d'une manière avantageuse, soit comme combustible dans des lampes appropriées à cet usage, soit comme dissolvant des matières riches en carbone et en hydrogène, telles que les huiles, les graisses, les essences, etc. Ces liquides peuvent en outre, lorsqu'on les soumet à l'action d'une température rouge, engendrer un gaz doué d'un très-grand pouvoir éclairant. Cet ensemble de propriétés ne peut donc manquer de leur ouvrir des débouchés importants.

Les sources les plus abondantes de ces intéressants produits se trouvent à Mecca, dans le comté de Trumbull, et à Titusville, dans le comté de Vénango en Pensylvanie. Ces dernières n'ont pas fourni moins de 125,000 barils, de ($145^{lit},20$), chacune dans l'année 1861, quantité presque quintuple de celle qui avait été recueillie en 1860. C'est ainsi que l'huile minérale brute, qui valait à New-York, en 1859, $1^{f},89$ le gallon ($3^{lit},63$), est tombée, vers la fin de 1862, à $0^{f},76$.

Plus récemment, au Canada, ces huiles minérales ont été exploitées dans deux localités, à Gaspé, sur le golfe du Saint-Laurent, et dans le comté de Lambton, à l'extrémité occidentale de la péninsule comprise entre les lacs Huron, Erié et Ontario. Ici ce ne sont plus de simples sources, ce sont de véritables puits jaillissants. Les résultats obtenus à Gaspé ont été jusqu'ici fort peu satisfaisants; il n'en est pas de même dans le comté de Lambton. Les gisements d'huile minérale sont situés à peu près au centre du comté, dans le canton d'Enniskillen.

Cette localité comptait, en 1861, quatre puits à écoule-

ment continu, dont les trois premiers fournirent, à la fin de cette même année, au moins 5808 hectolitres par vingt-quatre heures, sans que rien pût laisser croire que leur production dût se ralentir. Le quatrième, dont le forage remonte seulement au mois de mars de l'année 1862, fournit à lui seul plus d'huile que les trois autres réunis. Nous avons puisé ces renseignements encore fort incomplets dans un Mémoire adressé par M. Gauldrée-Boileau, consul de France au Canada, au ministre des affaires étrangères.

Cette huile minérale existe pareillement en abondance au Texas et sur la côte du Pacifique en Californie, où on la rencontre associée au bitume. On en trouve également à l'ouest du Mississipi, dans l'Illinois et dans quelques autres États de l'Union.

L'accroissement de consommation de ces produits prend chaque jour des proportions considérables; ainsi :

L'exportation qui, en 1861, était de	41,161 hectolitres,
s'est élevée, dans les trois premiers mois de 1862, à	76,866 hectolitres.

Le mode d'extraction de ces huiles est des plus simples. On fore avec le trépan des trous de sonde de $0^m,076$ à $0^m,152$ de diamètre et d'une profondeur qui varie de 15 à 150 mètres. Si le travail n'a rien produit à cette limite, on l'abandonne généralement. Lorsque la sonde a rencontré l'huile, on tube le trou et on y installe une pompe à l'aide de laquelle on déverse le mélange d'huile et d'eau dans des réservoirs disposés à proximité. On manœuvre la pompe à bras dans le cas d'un petit rendement; on emploie la vapeur si le rendement est considérable.

De la distillation des pétroles bruts on retire aujourd'hui dans les arts quatre produits distincts, savoir :

1° L'essence qui, par suite de la hausse de prix survenue sur l'essence de térébenthine, s'emploie maintenant en assez grande quantité dans la peinture;

2° L'huile pour l'éclairage, possédant une densité de 0,780 à 0,800, qu'on vend en gros à raison de 75 à 80 francs l'hectolitre ;

3° L'huile lourde jaune-paille, pesant de 820 à 830 grammes le litre, qu'on vend à raison de 60 à 65 francs l'hectolitre ;

4° Enfin l'huile rouge, qu'on emploie à la sophistication des huiles végétales et dont le prix varie de 35 à 45 francs, suivant sa limpidité.

Les huiles du Canada sont jusqu'à présent délaissées à cause de leur odeur infecte et de la moindre quantité d'huile propre à l'éclairage qu'on en peut extraire.

L'huile lourde est employée d'une manière avantageuse pour lubrifier les machines. On en extrait, en outre, à d'assez bas prix, un gaz doué d'un pouvoir éclairant considérable.

Ce sont les calcaires silurien et cornifère ou devonien qui paraissent contenir les réservoirs de ces huiles minérales. Ceux de la Pensylvanie et de l'Ohio sont ouverts dans un grès poreux qui peut être considéré comme l'équivalent du vieux grès rouge anglais et que recouvrent les couches inférieures du terrain carbonifère, formation qui manque au Canada.

Quant à l'origine de ces huiles, on n'a jusqu'à présent que des présomptions plus ou moins fondées, on ne saurait encore se livrer à cet égard qu'à de pures hypothèses.

Suivant l'opinion de certains géologues, l'origine des pétroles américains devrait être attribuée à une sorte de fermentation lente de plantes marines et de détritus animaux de la période palæozoïque, qui se serait opérée à de basses températures et dans un milieu où l'air atmosphérique n'aurait pu trouver d'accès. Suivant d'autres, ces produits seraient le résultat d'une distillation lente de charbons bitumineux, opérée sous l'influence des températures les plus basses possibles. Quoi qu'il en soit, l'absence complète de

benzine ou de ses homologues dans les échantillons nombreux qui nous sont parvenus de sources très-diverses nous porte à croire que ces produits ne sauraient avoir la houille pour origine, cette substance fournissant constamment de la benzine ou des carbures analogues toutes les fois qu'on la décompose à des températures plus ou moins élevées, la distillation étant conduite avec lenteur ou rapidité.

Les recherches exécutées récemment au laboratoire de Manchester par M. Schorlemmer, sur les produits volatils de la distillation du *cannel-coal,* établissent bien dans ce liquide l'existence de quelques carbures identiques à ceux dont nous avons signalé l'existence dans les pétroles d'Amérique; mais, à côté de ces substances, on voit constamment figurer la benzine et ses homologues pour d'assez fortes proportions. Les hydrocarbures retirés des pétroles d'Amérique se retrouvent dans les huiles de boghead, ainsi que dans les produits de la distillation de certains schistes. L'un de nous a constaté leur formation constante toutes les fois qu'on soumet à la décomposition en vases clos, sous l'influence de températures à peine supérieures à celle du rouge naissant, les acides du groupe acétique ainsi que les alcools qui s'y rapportent. Il en est de même, ainsi que MM. Wurtz et Berthelot l'ont démontré chacun de leur côté, lorsque les mêmes alcools sont soumis à l'action simultanée de la chaleur et du chlorure de zinc, ou de l'acide sulfurique au maximum de concentration. M. Berthelot a pareillement donné naissance au gaz des marais, ainsi qu'aux hydrures d'éthyle, de propyle et de butyle, en soumettant les acétates et les butyrates alcalins à la distillation, résultats qui confirment ce que nous avons dit précédemment. Il n'y aurait donc rien d'improbable à ce que cette série de carbures homologues qu'on rencontre dans les pétroles américains dût son origine à la distillation lente ou à une sorte de fermentation appliquée à des composés orga-

niques renfermant le carbone et de l'hydrogène sensiblement dans le rapport d'équivalent à équivalent.

Laissant donc de côté pour le moment l'origine de ces curieuses substances, que nous ne saurions établir d'une manière certaine avec les données que nous possédons et sur laquelle les géologues auront à se prononcer ultérieurement, et ne nous occupant ici que de leur étude chimique, nous pouvons affirmer qu'elles constituent une des séries les plus curieuses et les plus importantes de la chimie organique. Tous ces composés se rapportent en effet au gaz des marais, dont ils sont les homologues, et complètent ainsi une intéressante série dont on ne connaissait jusqu'à présent qu'un nombre de termes très-restreint.

Le premier de ces composés sur lequel s'est portée notre attention et dont nous avons eu d'assez grandes quantités à notre disposition est un liquide bouillant régulièrement entre 68 et 70 degrés. La combustion de ce liquide au moyen de l'oxyde de cuivre et la détermination de la densité de sa vapeur nous ont appris que c'était l'*hydrure de caproylène*

$$C^{12}H^{14},$$

qui non-seulement présente l'homologie la plus parfaite avec le gaz des marais, mais qui nous offre de plus la résistance que présente ce gaz à l'action des réactifs. Nous avons fait de ce produit une étude assez complète que nous développerons plus loin d'une manière détaillée.

Les échantillons divers de ces pétroles américains, que nous avons recueillis de différentes sources, nous ont présenté tantôt des liquides plus volatils, le plus souvent moins volatils que l'hydrure de caproylène. A l'exception de l'hydrure d'amyle, nous n'avons pu nous procurer aucun de ces produits en quantités suffisantes pour en faire une étude convenablement approfondie. Néanmoins les réactions parallèles fournies par ces produits sont assez nettes pour éta-

blir leur fonction chimique d'une manière incontestable, et le rang qu'elles doivent occuper dans l'échelle des composés organiques.

HYDRURE DE BUTYLE OU DE TÉTRYLE.

L'échantillon le plus volatil sur lequel nous ayons expérimenté laissait passer environ, à la distillation, le sixième de son poids à une température inférieure à 35 degrés. Des distillations fractionnées, opérées dans une cornue chauffée au bain-marie, qu'on faisait communiquer avec un réfrigérant entouré d'un mélange de glace et de sel, nous ont permis d'isoler une quantité très-notable d'un produit bouillant entre 30 et 32 degrés et une faible proportion d'un liquide bouillant entre + 5 et + 10 degrés.

Ce dernier, dont l'odeur est éthérée, paraît être un mélange renfermant une forte proportion d'hydrure de butyle; c'est ce qui résulte, non de l'analyse et de la détermination de la densité de vapeur de l'échantillon que nous avons pu nous procurer, qui ne présentait aucune garantie de pureté, mais de l'étude d'un composé provenant de l'action du chlore sur ce mélange. En faisant en effet agir le chlore sur ce produit et arrêtant l'action avant que la totalité fût attaquée, nous avons pu isoler un produit bouillant entre 65 et 70 degrés, qui possède la composition et l'état de condensation du chlorure de butyle, ainsi qu'on peut s'en assurer à l'inspection des nombres suivants :

I. $0^{gr},472$ de ce produit nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,416 d'eau et 0,895 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},295$ du même échantillon nous ont donné 0,459 de chlorure d'argent, soit 0,1135 de chlore.

III. $0^{gr},428$ d'un second échantillon nous ont donné 0,379 d'eau et 0,811 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone........	51,71	»	51,68
Hydrogène.	9,78	»	9,83
Chlore..........	»	38,48	»

Ceux-ci s'accordent avec la formule

$$C^8H^9Cl.$$

En effet, on a

C^8......	48,0	51,89
H^9.....	9,0	9,73
Cl......	35,5	38,38
	92,5	100,00

Ces résultats sont pleinement confirmés par la détermination de la densité de vapeur de ce produit; en effet, l'expérience directe nous a donné les résultats suivants :

Température de l'air....................	13°
Température de la vapeur..............	110°
Excès de poids du ballon................	$0^{gr},611$
Capacité du ballon.....................	326^{cc}
Baromètre..........................	$0^{m},762$
Air restant..........................	0
D'où l'on déduit, pour le poids du litre....	4,318
Et, par suite, pour la densité cherchée. ...	3,339
Le calcul donne......................	3,227

Telle est bien la composition du chlorure de butyle; le liquide qui l'a fourni par substitution présente en outre cette résistance à l'action des différents agents chimiques que nous offre le gaz des marais et ses divers homologues.

L'existence de l'hydrure de butyle dans les pétroles d'Amérique est donc manifeste; malheureusement nous n'avons eu que de trop faibles quantités de ce produit pour pouvoir le soumettre à une étude suffisamment approfondie.

Qu'il nous suffise de dire que le chlorure précédent

éprouve, de la part de la potasse alcoolique, au bain-marie, une décomposition graduée qui donne naissance à divers produits, parmi lesquels figure un gaz absorbable par le brome. Le liquide pesant qui en résulte étant purifié par des lavages à l'eau de potasse, la dessiccation sur du chlorure de calcium et la rectification bout entre 163 et 165 degrés. Son analyse nous a donné les nombres suivants :

I. $0^{gr},506$ de matière nous ont donné 0,175 d'eau et 0,416 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},317$ du même produit nous ont donné 0,553 de bromure d'argent; soit 0,235 de brome.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	22,41	»	C^8...	48	22,22
Hydrogène...	3,84	»	H^8...	8	3,70
Brome......	»	74,13	Br^2...	160	74,08
				216	100,00

qui sont précisément ceux que fournit le butylène bromé.

HYDRURE D'AMYLE OU DE PENTHYLE.

Le produit, qui bout entre 30 et 32 degrés, est très-abondant. Purifié par un contact de quelques heures avec l'acide sulfurique au maximum de concentration, lavé subsidiairement avec une solution de carbonate de soude, séché sur du chlorure de calcium anhydre et finalement redistillé, ce liquide bout entièrement à la température de 30 degrés. Incolore et d'une extrême mobilité, ce produit possède une odeur éthérée; la tension de sa vapeur est considérable à la température ordinaire, aussi produit-il un froid assez intense lorsqu'on le verse sur la main et qu'on souffle sur le liquide afin d'en accélérer la vaporisation. Sa densité est de 0,628 à la température de 17 degrés. Il s'enflamme par l'ap-

C'est ce que démontrent du reste les analyses suivantes :

I. $0^{gr},426$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde noir de cuivre, 0,392 d'eau et 0,877 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},394$ du même produit nous ont donné 0,537 de chlorure d'argent, soit 0,132 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	56,14	»	C^{10}...	60,0	56,33
Hydrogène....	10,21	»	H^{11}..	11,0	10,33
Chlore.......	»	33,50	Cl...	35,5	33,34
				106,5	100,00

La densité de vapeur de ce produit confirme pleinement les résultats des analyses précédentes. En effet, voici les nombres que nous a fournis l'expérience :

Température de l'air.................	11°
Température de la vapeur...............	155°
Excès de poids de la vapeur............	$0^{gr},403$
Capacité du ballon....................	209^{cc}
Baromètre.............................	$0^{m},754$
Air restant...........................	0
D'où l'on déduit, pour le poids du litre....	4,984
Et, par suite, pour la densité cherchée.....	3,854
Le calcul donne.......................	3,721

Traité par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, ce produit échange son équivalent de chlore contre 1 équivalent de soufre et donne naissance à un liquide qui présente tous les caractères du sulfure d'amyle.

Remplace-t-on le monosulfure de potassium par le sulfhydrate, on engendre le mercaptan amylique.

Une solution alcoolique d'ammoniaque attaque assez rapidement l'éther chlorhydrique obtenu précédemment en

vases clos à la chaleur du bain-marie. Indépendamment du sel ammoniac qui se produit dans cette circonstance, on observe la formation du chlorhydrate d'une base ammoniacale conjuguée, qu'on peut dégager au moyen de la potasse, et qui présente tous les caractères de l'*amyliaque*.

Chauffé pendant vingt-quatre heures en vase clos avec une solution alcoolique de potasse, ce produit se dédouble en donnant naissance à du chlorure de potassium qui se dépose en cristaux, tandis que l'alcool retient en dissolution une assez forte proportion d'un carbure très-volatil qui bout vers 35 à 36 degrés. Celui-ci s'échauffe fortement dans son contact avec le brome en le décolorant. Le produit qui se forme dans cette circonstance présente toutes les propriétés de l'amylène bromé

$$C^{10}H^{10}Br^{2},$$

dont il possède la composition.

Nous n'avons pas poussé plus loin ces réactions, qui ne nous auraient rien appris de plus. Nous allons à présent faire connaître un nouveau carbure d'hydrogène homologue des précédents, que nous avons pu nous procurer en quantités suffisantes pour en faire une étude assez approfondie.

HYDRURE DE CAPROYLE OU D'HEXYLE.

De tous les hydrocarbures qu'on extrait des pétroles d'Amérique, celui dont nous avons pu nous procurer les proportions les plus considérables est l'hydrure de caproyle.

Purifié par la digestion sur l'acide sulfurique concentré, des lavages à l'eau chargée de carbonate de soude, la dessiccation sur du chlorure de calcium anhydre et la rectification, ce carbure se présente sous la forme d'un liquide incolore et très-mobile, doué d'une odeur faiblement éthérée. La tension de sa vapeur est assez considérable; aussi produit-il un froid très-appréciable lorsqu'on en verse quelques

gouttes sur la main. Sa densité est de 0,669 à la température de 16 degrés. Il bout à 68 degrés.

La combustion de ce liquide, au moyen de l'oxyde de cuivre, nous a donné les résultats suivants :

I. 0gr,232 d'un premier échantillon nous ont donné 0,342 d'eau et 0,712 d'acide carbonique.

II. 0gr,319 d'un second échantillon nous ont donné 0,472 d'eau et 0,977 d'acide carbonique.

III. 0gr,396 d'un troisième échantillon nous ont donné 0,583 d'eau et 1,217 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone....	83,69	83,52	83,81	C^{12}..	72	83,72
Hydrogène..	16,36	16,42	16,34	H^{14}...	14	16,28
					86	100,00

Afin de déterminer l'équivalent de ce composé, nous avons pris sa densité sous forme gazeuse. L'expérience nous a fourni les résultats suivants :

Température de l'air....................	16°
Température de la vapeur..............	98°
Excès de poids du ballon...............	0gr,418
Capacité du ballon.......................	245cc
Baromètre................................	0m,756
Air restant..............................	0,000
D'où l'on déduit pour le poids du litre....	3,967
Et par suite pour la densité cherchée......	3,068
Le calcul donne..........................	3,029
Une seconde détermination nous a donné...	3,043

La composition de ce produit et ses fonctions chimiques le placent donc à côté de l'hydrure d'amyle, et lui assignent le sixième rang dans la série dont le gaz des marais forme le premier terme.

Insoluble dans l'eau, l'hydrure d'hexyle se dissout abondamment dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther, l'acétone, l'alcool amylique et divers éthers composés.

Il dissout la liqueur des Hollandais, l'hydrocarbure de brome et le sulfure de carbone en toutes proportions à la température ordinaire. Il dissout pareillement en abondance, même à froid, le suif, l'éthal, la stéarine, la margarine, l'oléine, la paraffine, la cire végétale, les huiles grasses et les acides qui résultent de leur saponification. Il ne dissout pas en proportions appréciables, même à chaud, les acides qui dérivent de l'action de l'acide azotique sur les matières grasses, tels que les acides succinique, adipique, pimélique et subérique.

L'hydrure d'hexyle dissout en toutes proportions la nicotine, à froid comme à la température de son ébullition. Il opère à chaud la dissolution de l'aniline, mais celle-ci s'en sépare en entier par le refroidissement. Il n'exerce pas d'action dissolvante sensible sur la plupart des alcalis naturels oxygénés, tels que la quinine, la cinchonine, la morphine, la narcotine, etc.

Il dissout l'iode à froid, mieux à chaud, en prenant une coloration rouge-violacé très-intense et très-riche. L'iodoforme s'y dissout à peine à froid; il s'y dissout en proportions appréciables à la température d'ébullition du liquide, auquel il communique une coloration rougeâtre, et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de paillettes jaunes douées de beaucoup d'éclat.

L'hydrure d'hexyle ne dissout que de très-faibles proportions de colophane, de copal et de résine animé, même lorsqu'on maintient ce liquide en ébullition.

L'hydrure d'hexyle dissout à peine l'acide benzoïque à froid; il en prend une proportion plus considérable à chaud, et l'abandonne par le refroidissement sous la forme de longues aiguilles minces et transparentes.

Il ne dissout pas sensiblement la benzoïne à la tempéra-

2.

ture ordinaire, à chaud il n'en prend que des proportions très-minimes.

Il dissout en toutes proportions la benzine, en quantités considérables la nitrobenzine, et en très-faibles proportions la binitrobenzine, qu'il abandonne par le refroidissement sous la forme de fines aiguilles à peine colorées.

Il dissout à chaud de grandes quantités de naphtaline qu'il abandonne par le refroidissement sous la forme de prismes doués de beaucoup d'éclat. Il dissout beaucoup moins bien la nitronaphtaline, même à chaud ; celle-ci se sépare à mesure que la liqueur se refroidit sous la forme de longues aiguilles jaunes, minces et brillantes.

Il dissout facilement l'azobenzide, même à froid, et l'abandonne par l'évaporation sous la forme de beaux prismes rouge-orangé, qui présentent la plus grande ressemblance avec le bichromate de potasse.

L'hydrure d'hexyle dissout le camphre en toutes proportions.

Ce liquide prend feu par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme très-éclairante.

Cette dernière propriété, jointe à son pouvoir dissolvant, considérable à l'égard des combinaisons fortement hydrogénées et carbonées, permettra de l'employer avec avantage ainsi que ses divers homologues pour l'éclairage et pour enlever sur les étoffes les taches de graisse. On ne saurait le faire servir, ainsi que les liquides qui l'accompagnent, à la préparation des vernis, en raison de son faible pouvoir dissolvant relativement aux substances résineuses.

L'acide sulfurique au maximum de concentration, l'acide de Nordhausen, l'acide phosphorique anhydre, l'acide azotique fumant et la liqueur sulfuronitrique, n'exercent pas d'action sensible sur ce produit qui sous ce rapport se comporte comme son homologue inférieur, l'hydrure d'amyle.

Traité par le chlore, l'hydrure d'hexyle se comporte à la manière de tous les carbures d'hydrogène, en échan-

geant successivement de l'hydrogène contre des quantités équivalentes de chlore. On obtient de la sorte une série de produits de substitution analogues à ceux que l'on fait dériver de l'action du chlore sur l'éther chlorhydramylique.

Lorsqu'on fait passer un courant lent mais soutenu de chlore pendant trois à quatre heures à la lumière diffuse dans 250 à 300 grammes d'hydrure d'hexyle, le gaz est absorbé d'une manière rapide et le liquide prend la couleur jaune caractéristique du gaz; bientôt après il s'échauffe, puis du gaz chlorhydrique se dégage en quantités considérables. Si, pour la proportion de matière indiquée, on arrête le courant de gaz au bout de trois heures et demie à quatre heures au plus, il est facile de reconnaître qu'une portion du liquide n'a pas éprouvé d'altération. Soumet-on le produit résultant de cette action à une rectification ménagée, la température s'élève progressivement de 70 à 120 degrés ; si l'on change alors de récipient, on recueille une grande quantité de produit qui passe entre 120 et 140 degrés. Les dernières portions distillent ordinairement entre 150 et 175 degrés. La portion intermédiaire étant traitée par une dissolution de carbonate de soude, lavée à l'eau pure, séchée sur du chlorure de calcium et redistillée, fournit une proportion considérable d'un liquide bouillant entre 125 et 128 degrés, dont l'odeur éthérée rappelle celle du chlorure d'amyle.

C'est un liquide incolore et très-limpide, parfaitement neutre et n'exerçant aucune action sur l'azotate d'argent. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 0,892 à la température de 16 degrés.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},484$ de matière nous ont donné 0,469 d'eau et 1,062 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},640$ du même produit nous ont donné 0,771 de chlorure d'argent, soit 0,1907 de chlore.

III. $0^{gr},513$ d'un second échantillon nous ont donné 0,499 d'eau et 1,126 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone.....	59,87	»	59,84
Hydrogène...	10,75	»	10,79
Chlore......	»	29,78	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{12} H^{13} Cl.$$

En effet, on a

C^{12}.....	72,0	59,74
H^{13}.....	13,0	10,62
Cl......	35,5	29,64
	120,5	100,00

La densité de vapeur de cette substance confirme pleinement la formule précédente. En effet, l'expérience nous a fourni les nombres suivants :

Température de l'air..................	15°
Température de la vapeur..............	172°
Excès de poids du ballon...............	$0^{gr},862$
Capacité du ballon....................	390^{cc}
Baromètre............................	$0^{m},762$
Air restant...........................	0,5
D'où l'on déduit pour le poids du litre....	5,385
Et par suite pour la densité cherchée.....	4,164
Le calcul donne......................	4,195

Le composé précédent ne serait donc autre que l'éther chlorhydrique de la série hexylique ou caproylique. La manière dont il se comporte avec les réactifs ne saurait laisser aucun doute à cet égard. En effet, lorsqu'on fait agir ce composé sur certains binaires ou sur certains sels, soit à sec, soit en présence de l'alcool ou de l'éther, il s'accomplit

des phénomènes de double décomposition qui permettent d'obtenir une foule de combinaisons éthérées homologues de celles que nous offre la série amylique et dont les propriétés sont entièrement analogues à celles de ces dernières. C'est ce qui ressortira du reste de l'étude des divers composés que nous allons passer en revue dans les pages suivantes.

Si l'on continue l'action du chlore sur le produit précédent à la lumière diffuse, de l'acide chlorhydrique se dégage et l'on obtient des produits de substitution plus riches en chlore.

Soumet-on le produit qui résulte de ce contact à des rectifications ménagées, on obtient un premier produit complétement incolore, très-limpide, d'une odeur analogue à celle de l'éther chlorhydramilique chloré, qui bout entre 180 et 184 degrés. Sa densité est de 1,087 à la température de 20 degrés.

Après avoir été purifié par des lavages avec une dissolution de potasse caustique, une dessiccation sur du chlorure de calcium anhydre et la rectification, ce produit nous a donné, par sa combustion avec l'oxyde noir de cuivre, les résultats suivants :

I. $0^{gr},422$ de matière nous ont donné 0,297 d'eau et 0,717 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},312$ de matière nous ont donné 0,577 de chlorure d'argent, soit 0,1427 de chlore.

III. $0^{gr},513$ de matière nous ont donné 0,367 d'eau et 0,876 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	46,33	»	46,57	C^{12}...	72	46,45
Hydrogène.	7,81	»	7,94	H^{12}...	12	7,74
Chlore....	»	45,73	»	Cl^{2}...	71	45,81
					155	100,00

Ce composé n'est donc autre que l'*éther chlorhydrhexylique monochloré*.

Le troisième terme obtenu par la substitution du chlore à l'hydrogène dans l'hydrure d'hexyle est un liquide sensiblement incolore après purification, et qui présente encore une assez grande mobilité. Il bout entre 215 et 218 degrés. Sa densité est de 1,193 à la température de 21 degrés. Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},500$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,257 d'eau et 0,686 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},335$ du même produit nous ont donné 0,765 de chlorure d'argent, soit 0,1892 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone....	37,41	»	C^{12}...	72,0	37,98
Hydrogène..	5,70	»	H^{11}...	11,0	5,81
Chlore.....	»	56,46	Cl^{3}...	106,5	56,21
				189,5	100,00

Ce troisième produit, résultant de l'action du chlore sur l'hydrure d'hexyle, est l'*éther chlorhydrhexylique bichloré*.

Le quatrième terme de la substitution est un liquide de couleur légèrement ambrée, moins mobile que les précédents. Son analyse démontre qu'il dérive de l'hydrure d'hexyle par la substitution de 4 équivalents de chlore à 4 équivalents d'hydrogène. En effet

$0^{gr},500$ de matière nous ont donné 0,206 d'eau et 0,593 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la teneur de ce produit en carbone

et hydrogène :

				Théorie.
Carbone....	32,34	C^{12}...	72	32,14
Hydrogène..	4,57	H^{10}...	10	4,47
		Cl^{4}...	142	63,39
			224	100,00

En épuisant l'action du chlore sur l'hydrure d'hexyle et s'aidant tout à la fois de la chaleur et de la radiation solaire, on obtient une quantité considérable d'un produit très-stable qui présente une couleur ambrée très-prononcée. Ce produit, dont la consistance est celle d'une huile grasse, exhale, lorsqu'on le chauffe, une odeur forte et légèrement camphrée. Il bout entre 285 et 290 degrés. Sa densité est de 1,598 à la température de 20 degrés. Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},400 d'un premier échantillon nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,102 d'eau et 0,357 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},433 du même produit nous ont donné 0,111 d'eau et 0,391 d'acide carbonique.

III. 0^{gr},772 du même produit nous ont donné 2,275 de chlorure d'argent, soit 0,5627 de chlore.

IV. 0^{gr},508 d'un second échantillon nous ont donné 0,127 d'eau et 0,454 d'acide carbonique.

V. 0^{gr},490 d'un troisième échantillon nous ont donné 1,438 de chlorure d'argent, soit 0,3557 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone......	24,34	24,62	»	24,37	»
Hydrogène....	2,83	2,84	»	2,77	»
Chlore........	»	»	72,88	»	72,59

et s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{8}Cl^{6}.$$

En effet, on a

C^{12}.......	72	24,57
H^{8}.......	8	2,73
Cl^{6}.......	213	72,70
	293	100,00

Ce composé n'est donc autre que l'*éther chlorhydrhexylique pentachloré*.

Or, si l'on songe que lorsqu'on remplace dans l'éther chlorhydrique l'équivalent de chlore par le groupement HO^2 on reproduit l'alcool ordinaire ; qu'en substituant deux fois ce même groupement aux 2 équivalents de chlore de la liqueur des Hollandais on engendre le glycol ; qu'en remplaçant enfin par trois fois ce groupement les 3 équivalents de chlore du trichlorure d'allyle on donne naissance à la glycérine, ne devient-il pas assez raisonnable de supposer que si l'on parvenait à remplacer les 6 équivalents de chlore du composé précédent par $6HO^2$, on parviendrait à reproduire le composé

$$C^{12}H^{8}(HO^{2})^{6} = C^{12}H^{14}O^{12},$$

qui ne serait autre que la mannite. Cette hypothèse paraît acquérir un plus grand degré de probabilité lorsqu'on se rappelle les belles expériences de MM. Erlenmeyer et Wanklyn. Il résulte, en effet, du travail de ces savants que, lorsqu'on fait agir l'acide iodhydrique sur la mannite, on peut faire dériver de cette substance un produit très-intéressant qui n'est autre que l'iodhydrate d'hexylène, ce qui semble ainsi rattacher de la manière la plus étroite le principe cristallisable de la manne à la série hexylique. Nous avons la conviction qu'on pourra reconstruire un jour cette substance à l'aide de réactions exécutées sur l'hydrure d'hexyle ou sur l'hexylène. Néanmoins, nous n'avons pu jusqu'à présent réaliser par l'expérience cette conception théorique.

Lorsqu'on chauffe en vases clos à la température du bain-marie, pendant quinze à vingt heures, l'éther chlorhydrocaproylique avec une solution alcoolique de potasse, on voit se déposer une abondante cristallisation de chlorure de potassium dont la proportion augmente par le refroidissement. La liqueur alcoolique étant traitée par l'eau laisse séparer une huile légère, incolore, aromatique, qu'on débarrasse de l'alcool par des lavages à l'eau, puis par une digestion prolongée sur le chlorure de calcium fondu. Cette matière huileuse est complexe; soumise à des rectifications ménagées, elle laisse dégager un premier produit qui bout entre 66 et 72 degrés. Celui-ci, soumis à une nouvelle distillation, donne finalement un liquide très-limpide qui passe entre 68 et 70 degrés. Sa densité est de 0,709 à la température de 12 degrés. Brûlé par l'oxyde noir de cuivre, ce produit nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},398$ d'un premier échantillon nous ont donné 0,513 d'eau et 1,254 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},428$ d'un second échantillon nous ont donné 0,555 d'eau et 1,337 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},483$ d'un troisième échantillon ont donné 0,633 d'eau et 1,513 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.
Carbone........	85,66	85,78	85,42
Hydrogène......	14,31	14,39	14,54

et s'accordent avec la formule

C^{12}........	72	85,71
H^{12}........	12	14,29
	84	100,00

que confirme pleinement la détermination de la densité de vapeur de ce produit. En effet, l'expérience fournit les ré-

sultats suivants :

Température de l'air..................	14°
Température de la vapeur..............	115°
Excès de poids du ballon..............	0gr,508
Capacité du ballon....................	352cc
Baromètre.............................	0m,760
Air restant...........................	0
D'où l'on déduit, pour le poids du litre...	3,785
Et, par suite, pour la densité cherchée....	2,927
Le calcul donne.......................	2,959

Ce carbure d'hydrogène homologue du gaz oléfiant se comporte comme ce dernier sous l'influence du chlore et du brome, et donne naissance à des produits homologues de la liqueur des Hollandais. Lorsqu'on laisse tomber du brome goutte à goutte dans le carbure précédent, le mélange s'échauffe fortement et la couleur du brome disparaît sans qu'on observe la formation de gaz bromhydrique. On arrête l'addition du brome dès que la couleur rouge du mélange devient permanente, ce caractère indiquant que l'action est terminée. Le liquide provenant de cette action est lavé successivement avec une solution alcaline, puis à l'eau pure, séché sur du chlorure de calcium anhydre et finalement distillé.

Ainsi purifié, c'est un liquide incolore dont l'odeur éthérée rappelle celle de l'amylène bromé. Il bout entre 192 et 198 degrés en éprouvant une légère altération, ce qui ne nous a pas permis de déterminer sa densité de vapeur. Sa densité sous forme liquide est de 1,582 à la température de 19 degrés.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. 0gr,321 de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,145 d'eau et 0,347 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},317$ de ce composé nous ont donné de 0,489 de bromure d'argent, soit 0,208 de brome.

III. $0^{gr},438$ d'un second échantillon nous ont donné 0,191 d'eau et 0,471 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	29,47	»	29,32	Br^2...	72	29,51
Hydrogène.	5,01	»	4,83	H^{12}...	12	4,92
Brome....	»	65,62	»	C^{12}...	160	65,57
					244	100,00

Ce composé présente donc, comme on voit, l'homologie la plus parfaite avec l'hydrocarbure de brome et l'amylène bromé.

Remplace-t-on la dissolution alcoolique de potasse par une solution alcoolique de monosulfure de potassium, des phénomènes analogues aux précédents se manifestent. Par un échauffement de quelques heures à la température de 100 degrés en vases clos, les corps mis en présence réagissent l'un sur l'autre, et l'on observe, comme précédemment, la formation d'un abondant précipité de chlorure de potassium. La liqueur alcoolique étant distillée au bain-marie laisse un résidu qui, purifié par des lavages à l'eau, la digestion sur du chlorure de calcium anhydre et la rectification, se présente sous la forme d'un liquide incolore et limpide, doué de l'odeur fétide de l'éther sulfhydrique.

Ce produit, qui bout vers la température de 230 degrés, fournit à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},420$ d'un premier échantillon nous ont donné 0,485 d'eau et 1,094 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},409$ d'un second échantillon nous ont donné 0,474 d'eau et 1,061 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	71,03	70,74	C^{12}...	72	71,28
Hydrogène.	12,81	12,86	H^{13}...	13	12,87
Soufre....	»	»	S.....	16	15,85
				101	100,00

Ce produit, ainsi qu'on devait s'y attendre, d'après son mode de préparation calqué sur celui qu'on doit à M. Regnault pour la production de l'éther sulfhydrique ordinaire, n'est donc autre que l'*éther sulfhydrocaproylique* ou *sulfhydrhexylique*.

Vient-on à substituer au monosulfure alcalin le sulfhydrate de sulfure, des phénomènes analogues se produisent, et l'on obtient dans ce cas un liquide beaucoup plus volatil que le précédent, qui bout entre 145 et 148 degrés, et dont l'odeur, à la fois fétide et éthérée, rappelle au plus haut degré celle du mercaptan.

I. $0^{gr},464$ d'un premier échantillon nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,498 d'eau et 1,047 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},417$ d'un second échantillon nous ont donné 0,439 d'eau et 0,937 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},400$ du même échantillon nous ont donné 0,792 de sulfate de baryte, soit 0,109 de soufre.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	61,30	61,14	»	C^{12}...	72	61,01
Hydrogène.	11,91	11,69	»	H^{14}...	14	11,86
Soufre....	»	»	27,25	S^{2}....	32	27,13
					118	100,00

Les analyses précédentes ne sauraient donc laisser le

moindre doute sur la véritable constitution de ce produit.

De même que le mercaptan, ce composé s'échauffe fortement dans son contact avec l'oxyde rouge de mercure, en produisant une matière visqueuse qui possède une odeur des plus désagréables.

De même aussi que le mercaptan, ce produit est vivement attaqué par les métaux alcalins à l'aide d'une douce chaleur, en donnant des produits blancs, cristallisés, analogues aux mercaptides.

L'acide azotique, même étendu, l'attaque énergiquement à l'aide d'une douce chaleur; des vapeurs rutilantes se dégagent tandis qu'il se sépare une huile rougeâtre. Celle-ci disparaît graduellement à mesure qu'on continue l'ébullition, et par l'évaporation de la liqueur au bain-marie on obtient facilement un acide sirupeux.

Traité par les carbonates de baryte et de plomb, ce dernier donne des sels cristallisables qu'on sépare de la petite quantité d'azotate qui pourrait les souiller en les reprenant par l'alcool bouillant. Une partie de ces sels se sépare par le refroidissement de la dissolution alcoolique, l'autre par l'évaporation. On obtient ainsi des écailles d'aspect nacré. Ces produits, dont la préparation est facile, présentent l'analogie la plus complète avec ceux que fournit le mercaptan éthylique. Afin de l'établir, nous les avons soumis à l'analyse après les avoir préalablement desséchés dans un courant d'air sec à 100 degrés, et finalement par exposition dans le vide. Nous avons obtenu les nombres suivants :

Sel de baryte.

I. $0^{gr},503$ de matière nous ont donné 0,258 d'eau et 0,567 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},480$ du même produit nous ont donné 0,239 de sulfate de baryte.

D'où l'on déduit, pour la composition en 100 parties,

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	30,74	»	C^{12}...	72	30,90
Hydrogène.	5,69	»	H^{13}...	13	5,57
Baryum...		29,16	Ba ...	68	29,18
			S^2....	32	13,73
			O^6....	48	20,62
				233	100,00

Sel de plomb.

$0^{gr},646$ de sel de plomb nous ont donné 0,365 de sulfate de plomb, ce qui correspond à 0,249 de plomb métallique, soit 38,54 pour 100. Le calcul donne 38,66.

La composition des sels précédents peut donc être exprimée par les formules

$$\left.\begin{matrix} S^2O^2 \\ Ba\,(C^{12}H^{13}) \end{matrix}\right\} O^4 = \underbrace{C^{12}H^{13}BaS^2O^6}_{\text{Sel de baryte.}}$$

$$\left.\begin{matrix} S^2O^2 \\ Pb\,(C^{12}H^{13}) \end{matrix}\right\} O^4 = \underbrace{C^{12}H^{13}PbS^2O^6}_{\text{Sel de plomb.}}$$

Une dissolution alcoolique de cyanure de potassium est complétement attaquée par l'éther chlorhydrocaproylique, lorsque le mélange introduit dans des tubes scellés à la lampe est maintenu pendant au moins vingt-quatre heures à la température de 100 à 110 degrés. Du chlorure de potassium se dépose, et l'on obtient une liqueur brunâtre qui, soumise à la rectification au bain-marie, laisse un résidu de même couleur, d'où l'eau sépare une huile brune qui la surnage et qu'on décolore par la distillation. Le liquide ainsi formé contient de l'azote, ainsi qu'on peut s'en assurer en en chauffant quelques gouttes dans un tube avec de l'hydrate de potasse; il présente en outre l'odeur caractéristique de

l'éther cyanhydrique. Ce produit ne nous ayant pas paru présenter des garanties suffisantes de pureté, nous n'avons pas cru devoir le soumettre à l'analyse, mais la manière dont il se comporte avec la potasse ne saurait laisser aucun doute sur sa nature. En effet, une lessive alcaline attaque ce produit à l'ébullition, avec dégagement d'ammoniaque et formation d'un sel d'où les acides minéraux séparent un acide huileux.

Celui-ci, purifié par des lavages à l'eau, puis par la rectification, se présente sous la forme d'un liquide incolore d'une odeur aromatique.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

$0^{gr},412$ de matière nous ont donné par leur combustion avec l'oxyde de cuivre 0,399 d'eau et 0,971 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

Carbone............	64,29
Hydrogène.........	10,51
Oxygène...........	25,20

et s'accordent avec la formule

$$C^{14} H^{14} O^{4}.$$

En effet, on a

C^{14}...........	84	64,61
H^{14}............	14	10,77
O^{4}............	32	24,62
	130	100,00

Cette réaction, prévue d'avance, est entièrement comparable à celle qui détermine la transformation de l'éther cyanhydrique en acide propionique.

L'éther chlorhydrhexylique réagit à la chaleur du bain-marie sur une dissolution alcoolique de sulfocyanure de

potassium. Afin de rendre cette action complète, on introduit le mélange de ces deux liquides dans des tubes qu'on scelle à la lampe et qu'on maintient pendant plusieurs heures dans un bain d'eau qu'on entretient à l'ébullition. Du chlorure de potassium se sépare en abondance sous la forme de cristaux, tandis que l'alcool retient en dissolution un produit que l'on sépare par l'addition de l'eau. Purifié par la rectification, ce composé présente les propriétés suivantes :

C'est un liquide incolore ou faiblement ambré, doué d'une odeur désagréable qui rappelle celle de l'éther sulfocyanhydrique. Sa densité est de 0,922 à la température de 12 degrés. Il bout à la température de 215 à 220 degrés.

0gr,471 de ce produit nous ont donné 0,397 d'eau et 1,023 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes :

		Théorie.		
Carbone.....	59,23	C^{14}...	84	58,74
Hydrogène...	9,35	H^{13}...	13	9,09
Azote.......	»	Az...	14	9,79
Soufre......	»	S^2....	32	22,38
			143	100,00

L'éther chlorhydrhexylique, chauffé dans des tubes scellés à la lampe avec une dissolution alcoolique d'iodure de potassium, réagit sur ce corps en donnant naissance à du chlorure de potassium. L'alcool surnageant retient en dissolution un liquide plus pesant que l'eau dans laquelle il est insoluble, ce qui permet de le séparer en ajoutant de l'eau froide à la solution alcoolique provenant du traitement précédent. Le produit ainsi formé, qui n'est autre que l'*éther iodhydrhexylique,* retient toujours une assez forte proportion de l'éther chloré qui a servi à le produire et dont on

peut le débarrasser en mettant à profit la différence de leurs points d'ébullition.

Ainsi préparé, l'éther iodhydrocaproylique est un liquide incolore au moment de sa préparation; la lumière le colore promptement en brun. Sa densité est de 1,431 à la température de 19 degrés. Il bout régulièrement entre 172 et 175 degrés.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},520$ de matière nous ont donné 0,297 d'eau et 0,654 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},372$ du même produit nous ont donné 0,411 d'iodure d'argent, soit 0,222 d'iode.

III. $0^{gr},452$ d'un second échantillon nous ont donné 0,256 d'eau et 0,567 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone...	34,28	»	34,21	C^{12}..	72	33,96
Hydrogène.	6,34	»	6,28	H^{13}..	13	6,13
Iode......	»	59,71	»	I....	127	59,91
					212	100,00

En introduisant cet éther avec un sel d'argent dans des tubes qu'on scelle à la lampe, le mélange s'échauffe rapidement, la couleur jaune de l'iodure d'argent se manifeste, et si l'on termine la réaction par une exposition de quelques heures à la température du bain-marie, on obtient des liquides incolores qui ne sont autres que les éthers composés correspondant à l'acide du sel d'argent qu'on fait intervenir.

Cette méthode fort simple, qu'on doit à M. Wurtz, permet, comme on sait, d'obtenir avec la facilité la plus grande les éthers composés des différentes séries alcooliques en

3.

mettant à profit l'action mutuelle des sels d'argent et de l'iodure de la série alcoolique que l'on considère.

Lorsqu'on fait agir l'iodure d'hexyle (caproyle) sur le cyanate d'argent, le mélange s'échauffe légèrement en même temps qu'on voit apparaître la couleur jaune caractéristique de l'iodure d'argent. Si l'on distille ce mélange au bain d'huile, on voit se condenser dans le récipient un liquide incolore et très-limpide accompagné d'une matière solide et cristalline. Ces deux substances peuvent être séparées l'une de l'autre à l'aide d'une rectification ménagée en raison de la différence de leur point d'ébullition.

La première est une huile limpide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, dont l'odeur rappelle, à un plus faible degré, celle de l'éther cyanique ordinaire. Ce liquide bout à une température supérieure à 100 degrés. Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},381$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,355 d'eau et 0,927 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},421$ du même produit nous ont donné 40^{cc} d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},761$ le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.......	66,35	»
Hydrogène.....	10,33	»
Azote.........	»	11,15
Oxygène.......	»	»

qui s'accordent avec la formule

$$C^{14}H^{13}AzO^{2} = Az \left\{ \begin{matrix} (C^{2}O^{2})'' \\ C^{12}H^{13} \end{matrix} \right.$$

qui n'est autre que celle du *cyanate d'hexyle*. En effet, le

calcul donne

C^{14}.........	84	66,15
H^{13}........	13	10,23
Az.........	14	11,02
O^{2}.........	16	12,60
	127	100,00

La matière solide et cristalline, purifiée par la compression entre des doubles de papier buvard, donne à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},425$ de matière ont donné 0,399 d'eau et 1,028 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes :

Carbone.........	65,95
Hydrogène......	10,42

Ce produit ne serait donc autre, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, que le *cyanurate d'hexyle* ou *de caproyle*.

Mis en présence d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque, le cyanate d'hexyle ne tarde pas à se concréter en formant une bouillie cristalline qui, jetée sur un filtre, lavée, puis séchée, se présente sous la forme d'écailles blanches douées de beaucoup d'éclat. Cette substance se dissout avec facilité dans l'alcool ainsi que dans l'éther, et se sépare de ces dissolvants sous la forme de cristaux bien définis par l'évaporation spontanée. Le mode de génération de cette substance indique assez clairement qu'elle ne doit être autre que l'*urée hexylique* (*caproylique*). C'est ce que confirment les analyses suivantes :

I. $0^{gr},426$ de matière nous ont donné 0,433 d'eau et 0,905 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},354$ du même produit nous ont donné 59^{cc} d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},765$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	57,94	»	C^{14}....	84	58,33
Hydrogène...	11,28	»	H^{16}....	16	11,11
Azote.......	»	19,67	Az^2....	28	19,44
Oxygène.....	»	»	O^2.....	16	11,12
				144	100,00

Sa formation s'explique au moyen de l'équation

$$Az\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)^{II}\\ C^{12}H^{13}\end{matrix}\right. + Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right. = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)^{II}\\ C^{12}H^{13}\\ H^3\end{matrix}\right.$$

L'eau réagit sur l'*éther hexylcyanique* (*caproylocyanique*) de la même manière que sur l'éther éthylcyanique, engendrant un composé très-nettement cristallisé qui, selon toute probabilité, n'est autre que la *dihexylurée* (*dicaproylurée*).

Fait-on bouillir les produits précédents avec une lessive alcaline moyennement concentrée, l'odeur des bases ammoniacales conjuguées se manifeste, et si l'on opère avec un appareil distillatoire, on recueille dans le récipient, de l'eau que surnage une huile limpide, soluble dans les acides avec lesquels elle forme des sels cristallisables, et qui paraît n'être autre que la *caproyliaque* ou *hexyliaque*.

Remplace-t-on le cyanate d'argent par l'acétate, on obtient un liquide limpide incolore qui bout vers 145 degrés. Ce composé prend encore naissance lorsqu'on fait agir en vases clos l'éther chlorhydrhexylique sur l'acétate de potasse.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a fourni les résultats suivants :

I. 0^{gr},364 d'un premier échantillon nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,367 d'eau et 0,887 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},430$ d'un second échantillon nous ont donné 0,435 d'eau et 1,049 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	66,45	66,52	C^{6}....	93	66,67
Hydrogène...	11,13	11,28	H^{16}....	16	11,11
Oxygène.....	»	»	O^{4}....	32	22,22
				144	100,00

Fait-on agir sur le composé précédent une solution aqueuse de potasse et maintient-on le mélange en ébullition, on peut facilement constater que le produit se dédouble en deux substances qu'on peut isoler en opérant dans une cornue munie d'un récipient. Evapore-t-on le résidu de la cornue après l'avoir préalablement saturé d'acide carbonique, et le reprend-on par l'alcool bouillant, celui-ci dissout un sel de potasse d'où l'on peut isoler de l'acide acétique pur en le distillant avec de l'acide sulfurique. Examine-t-on le liquide condensé dans le récipient, on observe à la surface une matière oléagineuse, fluide, qu'on purifie par une nouvelle distillation sur une lessive alcaline.

L'huile ainsi recueillie, lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et soumise à la rectification, possède les propriétés suivantes. C'est un liquide incolore, très-mobile, dont l'odeur rappelle un peu celle de l'huile de pommes de terre, mais sa vapeur est moins irritante. Sa densité est de 0,820 à la température de 17 degrés. Il distille entre 150 et 152 degrés.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},431$ d'un premier produit nous ont donné 0,531 d'eau et 1,117 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},401$ d'un second produit nous ont donné 0,501 d'eau et 1,040 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	70,51	70,72	C^{12}....	72	70,58
Hydrogène...	13,67	13,87	H^{14}...	14	13,72
Oxygène.....	»	»	O^{2}....	16	15,70
				102	100,00

Ce produit ne serait donc autre que l'alcool caproylique, substance dont M. Faget a signalé l'existence, il y a dix ans environ, en quantités très-minimes dans certaines eaux-de-vie de marc, et qui n'avait jusqu'à présent été l'objet d'aucune étude en raison de sa rareté.

La facilité qu'on a de se procurer aujourd'hui le composé

$$C^{12}H^{14},$$

que le commerce nous offre en quantités considérables et qu'on peut considérer à juste titre comme le pivot des différents dérivés de cet alcool, permettra d'étudier quand on voudra ces produits sur une grande échelle.

Cet alcool se dissout graduellement en s'échauffant dans l'acide sulfurique au maximum de concentration. Néanmoins, on observe toujours l'existence d'une faible couche huileuse à la surface de la liqueur acide qu'un contact prolongé ne parvient pas à faire disparaître. La liqueur acide étant saturée par le carbonate de baryte, filtrée, puis soumise à l'évaporation, laisse déposer un sel blanc, gras au toucher, cristallisable en écailles nacrées, qui présente la plus grande ressemblance avec le sulfo-amylate de baryte.

Une détermination de baryte de ce produit nous a donné les nombres suivants :

$0^{gr},504$ de matière nous ont donné 0,237 de sulfate de baryte, soit 0,1545 de baryte.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

30,65.

Le calcul donne :

30,52.

Ce produit ne serait donc autre que le *sulfohexylate* ou *sulfocaproylate de baryte*.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement l'alcool hexylique, et donne un liquide qui présente après la purification l'identité la plus parfaite avec le premier terme de la substitution opérée par le chlore dans l'hydrure d'hexyle.

Lorsqu'on fait digérer pendant vingt-quatre heures environ au bain-marie, dans des tubes scellés à la lampe, le chlorure d'hexyle avec un excès d'une solution alcoolique d'ammoniaque, ces deux corps se décomposent réciproquement, et l'on obtient un mélange de sel ammoniac et du chlorhydrate d'une base ammoniacale conjuguée qu'on peut facilement isoler en opérant de la manière suivante. Après avoir brisé les tubes, on jette le contenu sur un filtre et l'on évapore au bain-marie la liqueur filtrée, presque à siccité, après l'avoir préalablement saturée d'acide chlorhydrique. On épuise alors le résidu par l'alcool bouillant, et l'on évapore la liqueur filtrée dans une cornue jusqu'à consistance de sirop. L'addition d'un excès d'une solution concentrée de potasse détermine la séparation d'une matière huileuse qu'on purifie en la distillant sur des fragments de potasse caustique.

Soumis à une rectification ménagée, ce liquide se sépare en plusieurs parties. Le produit le plus abondant distille entre 125 et 130 degrés, les dernières portions passent au delà de 200 degrés.

Le produit le plus volatil est un liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur est à la fois aromatique et ammoniacale. Sa saveur est caustique et brûlante. Il bout entre 125 et 128 degrés. Sa densité est de 0,768 à la température de

17 degrés. Il se dissout assez bien dans l'eau, la potasse le sépare de sa dissolution aqueuse. L'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther le dissolvent en fortes proportions.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a fourni les résultats suivants :

I. $0^{gr},393$ d'un premier échantillon nous ont donné 0,523 d'eau et 1,029 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},405$ du même produit nous ont donné 49^{cc} d'azote à la température de 17 degrés, et sous la pression de $0^{m},758$, le gaz étant saturé d'humidité.

III. $0^{gr},503$ d'un second échantillon nous ont donné 0,679 d'eau et 1,311 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},434$ d'un troisième échantillon nous ont donné 0,585 d'eau et 1,135 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone......	71,40	»	71,07	71,31
Hydrogène...	14,77	»	14,98	14,96
Azote.......	»	14,01	»	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{15}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^{13} \\ H \\ H \end{matrix} \right\}.$$

En effet, on a

C^{12}.......	72	71,28
H^{15}.......	15	14,85
Az.......	14	13,87
	101	100,00

Le produit ainsi formé ne diffère, comme on voit, de l'ammoniaque qui lui a donné naissance que par la substitution d'une molécule du radical hexyle $C^{12}H^{13}$ à une molécule d'hydrogène; sa génération, analogue à celle de

l'éthyliaque, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{13} \\ Cl \end{matrix}\right\} + Az \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} = HCl, Az \left\{\begin{matrix} C^{12}H^{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Cette base développe de la chaleur dans son contact avec les acides. On obtient ainsi des sels qui cristallisent facilement. Nous avons analysé le chlorhydrate qui se sépare par l'évaporation lente d'une dissolution alcoolique, sous la forme de lames incolores.

I. $0^{gr},441$ de ce composé nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,465 et 0,849 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},421$ du même produit nous ont donné 0,438 de chlorure d'argent, soit 0,1083 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	52,49	»	C^{12}...	72,0	52,36
Hydrogène..	11,71	»	H^{16}...	16,0	11,63
Azote......	»	»	Az...	14,0	10,19
Chlore......	»	25,72	Cl...	35,5	25,82
				137,5	100,00

qui représentent bien la composition du chlorhydrate de caproyliaque ou hexyliaque

$$C^{12}H^{15}Az, HCl = Az \left\{\begin{matrix} C^{12}H^{13} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}, HCl.$$

L'analyse du chloroplatinate confirme pleinement les formules précédentes. Le composé qui se dépose par l'évaporation de ses dissolutions, sous la forme de belles écailles qui présentent quelque ressemblance avec les cristaux d'iodure de plomb, s'obtient en versant un excès de bichlorure de platine dans une dissolution bouillante de

chlorhydrate d'hexyliaque. Le sel se sépare au moyen d'un refroidissement gradué sous la forme d'écailles qu'on purifie par expression, puis à l'aide d'une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

I. $0^{gr},506$ d'un premier échantillon de ce produit nous ont donné 0,245 d'eau et 0,439 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},461$ du même produit nous ont donné 0,147 de platine métallique.

III. $0^{gr},404$ d'un second échantillon nous ont donné 0,1295 de platine métallique.

IV. $0^{gr},438$ du même produit nous ont donné 0,613 de chlorure d'argent, soit 0,1516 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone......	23,65	»	»	»
Hydrogène....	5,37	»	»	»
Azote........	»	»	»	»
Chlore.......	»	»	»	34,61
Platine......	»	31,88	32,05	»

et s'accordent avec la formule

$$C^{12}H^{16}Az, HCl, PtCl^{2}.$$

En effet, on a

C^{12}......	72,0	23,49
H^{16}......	16,0	5,22
Az......	14,0	4,57
Cl^{3}......	106,5	34,75
Pt.......	98,0	31,97
	306,5	100,00

Le composé qui prend naissance dans les circonstances précédentes n'est donc autre qu'un homologue de la méthyliaque et de l'éthyliaque, dont on peut, comme on sait, réaliser la formation dans des conditions analogues.

Nous avons dit plus haut que ce produit ne se forme pas uniquement dans l'opération précédente. La partie qui distille entre 190 et 195 degrés présente la composition de la *dicaproyliaque* ou *dihexyliaque*, ainsi que le démontre l'analyse de cette substance et de son sel de platine.

En effet :

0gr,426 de cette substance nous ont donné 0,562 d'eau et 1,213 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

Carbone.....	77,64
Hydrogène...	14,64

L'analyse du sel de platine nous a fourni les résultats suivants :

0gr,500 de matière ont laissé par la calcination 0,126 de platine métallique, soit 25,20 pour 100.

En admettant la formule

$$C^{24}H^{27}Az,\ HCl,\ PtCl^2,$$

le calcul donne

25,09 pour 100 de platine.

De la formule de la base libre

$$C^{24}H^{27}Az$$

on déduit pour le carbone et l'hydrogène les nombres

C......	77,84,
H......	14,59.

Quant au produit qui bout au-dessus de 200 degrés et dont la proportion est très-minime, il renferme encore plus de carbone et d'hydrogène que les précédents. Les quantités assez faibles de cette matière que nous avons pu nous procurer, et par suite la difficulté d'en opérer la pu-

rification, ne nous permettent pas d'en donner ici les analyses, que nous regardons comme incorrectes; mais tout nous porte à croire que ce composé n'est autre que la *tricaproyliaque* ou *trihexyliaque*

$$C^{36}H^{39}Az = Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{13} \\ C^{12}H^{13} \\ C^{13}H^{13} \end{array} \right\}.$$

Ainsi, dans l'actiou réciproque de l'éther chlorhydrhexylique et de l'ammoniaque, il se formerait une série de bases ammoniacales conjuguées, amidées, imidées et nitrylées, ainsi qu'on l'observe avec les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle.

Les iodures de méthyle et d'éthyle réagissent sur la caproyliaque (hexyliaque) au bain-marie. Dans l'action réciproque de ces liquides, il se forme des produits cristallins qui renferment à la fois le radical caproyle (hexyle) et les radicaux éthyle et méthyle.

Nous ajouterons, pour terminer ce qui se rapporte aux composés de la série hexylique, que, lorsqu'on fait digérer pendant plusieurs heures dans des tubes scellés à la lampe de l'éther iodhydrhexylique avec du butyrate, du valérate et du benzoate d'argent, on obtient des liquides neutres et incolores dont l'odeur rappelle celle du butyrate, du valérate et du benzoate amyliques. Nous n'avons pas fait l'analyse de ces produits, que nous n'avons préparés du reste qu'en faible proportion, mais leur mode de génération ne saurait laisser aucun doute sur leur véritable nature. Il est bien évident que, si l'on se reporte à ce que nous avons dit sur la production de l'acétate d'hexyle, les composés précédents ne sauraient être autres que le butyrate, le valérate et le benzoate d'hexyle.

Ces composés peuvent également se former plus économiquement, mais en plus faible quantité, lorsqu'on fait réagir en vases clos l'éther chlorhydrhexylique sur les buty-

rate, valérate ou benzoate de potasse secs, ou sur les mêmes sels en présence de l'alcool concentré.

HYDRURE D'ŒNANTHYLE OU D'HEPTYLE.

Si l'on soumet à des rectifications ménagées l'huile volatile d'où l'on a séparé les hydrures d'amyle et d'hexyle, on voit la température se fixer pendant assez longtemps entre 90 et 96 degrés. Si l'on met à part tout le liquide qui passe entre les limites de température dans plusieurs distillations successives et qu'on le redistille avec soin, on parvient, en opérant sur des quantités de matières un peu notables, à isoler un produit distinct. Pour le purifier, on l'agite pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique au maximum de concentration, on lui fait ensuite subir plusieurs lavages à l'eau chargée de carbonate de soude, on le dessèche sur du chlorure de calcium et finalement on le rectifie.

On obtient de la sorte un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur rappelle celle de l'hydrure d'hexyle. Il bout entre 92 et 94 degrés. Sa densité est de 0,6995 à la température de 16 degrés. L'acide sulfurique au maximum de concentration, l'acide de Nordhausen, l'acide azotique fumant et le mélange de ces acides n'exercent aucune action sur ce carbure. Il en est de même du brome à la température et à la pression ordinaires. Le chlore l'attaque au contraire, surtout à l'aide d'une douce chaleur, et donne naissance à des produits analogues à ceux que fournit l'hydrure d'hexyle.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},460$ de matière nous ont donné 0,669 d'eau et 1,415 d'acide carbonique.

II. 0,420 d'un second échantillon nous ont donné 0,610 d'eau et 1,296 d'acide carbonique.

III. 0,321 d'un troisième échantillon nous ont donné 0,461 d'eau et 0,988 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone...	83,88	84,16	83,93	C^{14}...	84
Hydrogène.	16,14	16,12	15,94	H^{16}...	16
					100

Cette formule est contrôlée par la détermination de la densité de sa vapeur. En effet, l'expérience directe nous a fourni les résultats suivants :

Température de l'air....................	15°
Température du ballon..................	138°
Excès de poids du ballon.................	0^{gr},711
Capacité du ballon......................	381^{cc}
Baromètre.............................	0^{m},758
Air restant............................	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre......	4,665
Et par suite pour la densité cherchée.......	3,600
Le calcul donne.........................	3,521

Ce composé ne serait donc autre que l'*hydrure d'œnanthyle* ou d'*heptyle*, et par suite le point de départ des divers dérivés de la série œnanthylique.

Nous avons dit précédemment que le chlore attaquait facilement ce carbure d'hydrogène, même à froid, et mieux encore en faisant intervenir une légère élévation de température. Le produit étant lavé avec de l'eau alcalisée, puis avec de l'eau pure, séché sur du chlorure de calcium et soumis à la rectification, fournit, lorsque l'action du chlore n'a pas été trop prolongée, une quantité notable d'un liquide bouillant entre 148 et 152 degrés.

C'est un liquide incolore et très-limpide, dont la densité est de 0,890 à la température de 20 degrés. Il distille sans éprouver d'altération, ce qui permet de déterminer sa densité sous forme gazeuse avec exactitude.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résul-

tats suivants :

I. $0^{gr},379$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,383 d'eau et 0,867 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},512$ du même produit nous ont donné 0,543 de chlorure d'argent, soit 0,1343 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	62,38	»	C^{14}...	84,0	62,45
Hydrogène.	11,22	»	H^{15}...	15,0	11,16
Chlore....	»	26,23	Cl....	35,5	26,39
				134,5	100,00

Telle est bien la formule de l'éther *chlorhydrœnanthylique* ou *chlorhydrheptylique*, formule que confirme pleinement la densité de vapeur de ce produit.

En effet, l'expérience nous a donné les nombres suivants :

Température de l'air	16°
Température de la vapeur.................	200°
Excès de poids du ballon	$0^{gr},728$
Capacité du ballon.......................	305^{cc}
Baromètre................................	$0^{m},761$
Air restant..............................	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre.....	6,180
Et par suite pour la densité cherchée.......	4,779
Le calcul donne..........................	4,707

L'éther chlorhydrœnanthylique se comporte, à l'égard des réactifs, de la même manière que son homologue l'éther chlorhydrhexylique. En effet, le chauffe-t-on au bain-marie pendant vingt-quatre heures avec une solution alcoolique de potasse dans des tubes scellés à la lampe, ce corps abandonne son chlore au métal alcalin et fournit, entre autres produits, une huile légère uniquement formée

de carbone et d'hydrogène, qui renferme ces deux éléments dans les mêmes proportions que le gaz oléfiant dont elle nous représente les principales propriétés. Ainsi cette substance, qui bout vers 94 degrés, s'échauffe fortement dans son contact avec le brome, en donnant un liquide pesant doué d'une odeur éthérée et camphrée tout à la fois qui correspond à l'hydrocarbure de brome.

Les analyses suivantes confirment pleinement nos prévisions. En effet :

I. 0^{gr},388 du carbure d'hydrogène nous ont donné 0,503 d'eau et 1,217 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},441 d'un second échantillon nous ont donné 0,569 d'eau et 1,382 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	85,54	85,46	C^{14}...	84	85,71
Hydrogène.	14,39	14,33	H^{14}...	14	14,29
				98	100,00

Le produit bromé nous a donné les nombres suivants :

I. 0^{gr},436 de matière nous ont donné 0,219 d'eau et 0,517 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},396 du même produit nous ont donné 0,579 de bromure d'argent, soit 0,2464 de brome.

D'où l'on déduit, pour la composition en centièmes :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	32,32	»	C^{14}...	84	32,56
Hydrogène.	5,57	»	H^{14}...	14	5,42
Brome....	»	62,22	Br^2...	160	62,02
				258	100,00

L'action réciproque de l'éther chlorhydrœnanthylique et de la potasse engendre donc, par soustraction de 1 équiva-

lent d'acide chlorhydrique, un carbure d'hydrogène homologue du gaz oléfiant et doué de propriétés exactement semblables.

Fait-on agir successivement l'éther chlorhydrœnanthylique sur des dissolutions alcooliques de monosulfure de potassium et de sulfhydrate de sulfure, on obtient des composés très-fétides qui représentent très-probablement l'éther sulfhydrique et le mercaptan de cette série.

Ce même éther agit pareillement en vases clos à la température de 140 à 150 degrés sur l'acétate de potasse, soit sec, soit en présence de l'alcool concentré. Dans tous les cas on obtient un liquide doué d'une odeur de fruits qui rappelle celle de l'acétate d'amyle. Ce produit, qui bout vers la température de 165 à 168 degrés, se dédouble, par l'ébullition avec une lessive de potasse, en acide acétique et en un liquide huileux qui bout vers 168 degrés et qui très-probablement n'est autre que l'alcool œnanthylique. Néanmoins nous n'avons pas vérifié cette présomption par l'analyse.

Chauffé au bain-marie, pendant plusieurs heures, avec une solution de gaz ammoniac dans l'alcool concentré, l'éther chlorhydrœnanthylique se décompose. On obtient ainsi du chlorhydrate d'ammoniaque, ainsi que le chlorhydrate d'une base ammoniacale conjuguée. Cette dernière peut être isolée de la manière la plus facile, en suivant la méthode que nous avons indiquée plus haut pour la préparation de l'hexyliaque.

On sépare de la matière brute un produit assez abondant, soluble, en certaine proportion, dans l'eau pure, mais s'en séparant entièrement par l'addition de quelques fragments de potasse. Ce produit bout à la température de 144 à 148 degrés et distille sans éprouver d'altération appréciable.

Ce composé, qui n'est autre que l'*œnanthyliaque* ou l'*heptyliaque*, donne à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},403$ de matière nous ont donné 0,541 d'eau et 1,076 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},344$ du même poids nous ont donné 36^{cc} d'azote, à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},761$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	72,81	»	C^{14}...	84	73,04
Hydrogène.	14,90	»	H^{17}...	17	14,78
Azote.....	»	12,28	Az...	14	12,18
				115	100,00

L'analyse du sel de platine confirme pleinement la formule précédente.

En effet :

$0^{gr},527$ d'un échantillon cristallisé en écailles d'un beau jaune d'or nous ont donné 0,160 de platine métallique, soit 30,36 pour 100.

Le calcul donne

30,57

en partant de la formule

$$C^{14} H^{17} Az, HCl, PtCl^2.$$

Chauffé dans des tubes scellés à la lampe avec des butyrate, valérate, benzoate de potasse, l'éther chlorhydrheptylique donne naissance à des liquides neutres doués d'odeurs qui rappellent les éthers correspondants dérivés de l'alcool amylique.

On voit donc qu'on peut faire dériver du carbure

$$C^{14} H^{16},$$

par un mécanisme des plus simples, une série toute semblable à la série hexylique, sur laquelle nous avons plus

particulièrement concentré notre attention en raison de l'abondance de la matière que nous avions à notre disposition.

HYDRURE DE CAPRYLE OU D'OCTYLE.

En continuant la distillation du liquide d'où nous avons séparé l'hydrure d'œnanthyle ou d'heptyle, nous avons observé que le thermomètre oscillait pendant assez longtemps entre 115 et 120 degrés. Nous avons mis à part la portion provenant de plusieurs distillations recueillies entre ces limites de température, et nous l'avons, comme précédemment, soumise à l'action successive de l'acide sulfurique et du carbonate de soude. Ce produit est ensuite séché sur du chlorure de calcium, puis redistillé. Nous avons obtenu de la sorte un liquide incolore et très-mobile, dont l'odeur diffère peu de celle des carbures précédents. Sa densité est de 0,725 à la température de 15 degrés. Il bout entre 116 et 118 degrés. L'acide sulfurique de Nordhausen, l'acide azotique fumant, la liqueur sulfuro-nitrique et le brome sont sans action sur ce produit. Le chlore l'attaque surtout à l'aide d'une douce chaleur, et donne des produits de substitution d'autant plus avancés que l'action a été plus prolongée.

L'analyse de cette substance nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},429$ de matière nous ont donné 0,605 d'eau et 1,324 d'acide carbonique.

II. 0,498 d'un second échantillon nous ont donné 0,711 d'eau et 1,533 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	84,15	83,94	C^{16}...	96	84,21
Hydrogène.	15,65	15,85	H^{18}...	18	15,79
				114	100,00

La détermination de la densité de vapeur de ce produit confirme pleinement la formule précédente qui représente 4 volumes de vapeur. En effet, l'expérience nous a fourni les résultats suivants :

Température de l'air....................	13°
Température de la vapeur	159°
Excès de poids du ballon................	$0^{gr},779$
Capacité du ballon......................	382^{cc}
Baromètre	$0^{m},752$
Air restant.............................	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre.....	5,185
Et par suite pour la densité cherchée........	4,010
Le calcul donne.........................	4,015

Ce composé n'est donc autre que l'hydrure de capryle ou d'octyle.

Le chlore attaque l'hydrure de capryle lentement à froid, plus rapidement à la température de 40 à 50 degrés. Si l'on évite, comme dans les circonstances précédentes, l'intervention d'un excès de chlore, on obtient en assez grande abondance le premier terme de la substitution qu'on purifie par des lavages à l'eau alcalisée, la digestion sur le chlorure de calcium, et des rectifications ménagées.

On obtient de la sorte un liquide incolore et mobile dont la densité est de 0,895 à la température de 16 degrés. Il bout entre 168 et 172 degrés.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},420$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,437 d'eau et 0,993 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},483$ du même produit nous ont donné 0,469 de chlorure d'argent, soit 0,116 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux

nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone...	64,47	»	C^{16}...	96	64,66
Hydrogène.	11,54	»	H^{17}...	17	11,45
Chlore....	»	24,02	Cl....	35,5	23,91
				148,5	100,00

Ce produit, qui n'est autre que l'éther chlorhydrocaprylique ou chlorhydroctylique, jouit des propriétés du corps obtenu par M. Bouis dans l'action réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'alcool caprylique. De même que ce dernier, il fournit, par le contact du sodium, cette belle matière bleue-violacée caractéristique.

En chauffant le produit précédent avec de l'acétate de potasse et de l'alcool concentré, dans des tubes scellés à la lampe, à la température de 140 à 150 degrés, pendant vingt-quatre heures, ces corps se décomposent mutuellement, du chlorure de potassium se précipite, et l'on obtient de l'acétate de capryle mélangé de caprylène, dont la séparation s'effectue facilement en raison de la différence de leur point d'ébullition.

L'acétate de capryle est un liquide incolore et mobile dont l'odeur rappelle celle de l'acétate d'amyle. Il bout à la température de 190 à 195 degrés. Bouilli pendant quelque temps avec une lessive de potasse, il se décompose en régénérant de l'acétate de potasse, tandis qu'il distille une huile dont l'odeur est aromatique. Lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium anhydre et soumis à la rectification, ce produit se présente sous la forme d'un liquide incolore et limpide dont la densité est de 0,826 à la température de 16 degrés.

Il bout entre 180 et 184 degrés. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid, mais bientôt il se sépare une couche huileuse dont la proportion augmente par l'addition de l'eau. La solution acide étant saturée par le carbonate de

baryte, puis filtrée, donne par l'évaporation un sel cristallisé en écailles blanches qui ressemblent au sulfo-amylate.

L'analyse de la matière huileuse séparée par l'action de la potasse sur l'acétate nous a donné les résultats suivants :

I. 0gr,450 nous ont donné, par la combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,559 d'eau et 1,215 d'acide carbonique.

II. 0gr,485 du même produit nous ont donné 0,609 d'eau et 1,308 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, fournissent les nombres suivants :

	I.	II.
Carbone......	73,63	73,49
Hydrogène....	13,78	13,93
Oxygène......	»	»

qui conduisent à la formule

$$C^{16}H^{18}O^{2};$$

or cette dernière n'est autre que celle de l'alcool caprylique ou octylique.

En effet, on a

C^{16}......	96	73,84
H^{18}......	18	13,84
O^{2}.......	16	12,32
	130	100,00

L'éther chlohydrocaprylique agit en vases clos sur une solution alcoolique de potasse à la manière des éthers chlorhydriques précédents. Du chlorure de potassium se sépare et l'on obtient un produit bouillant entre 118 et 120 degrés, qui présente tous les caractères du caprylène et qui en possède la composition. C'est ce que l'analyse confirme pleinement.

En effet, l'analyse de ce produit nous a donné les résul-

tats suivants :

$0^{gr},481$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,623 d'eau et 1,511 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

			Théorie.	
Carbone	85,46	C^{16}....	96	85,71
Hydrogène	14,38	H^{16}....	16	14,29
			112	100,00

Ce composé, comme on devait s'y attendre, n'est donc autre que l'octylène ou caprylène si bien décrit par M. Bouis dans son beau travail sur l'alcool caprylique. La seule différence que présente cette substance avec le caprylène de M. Bouis réside dans la différence du point d'ébullition, 118 à 120 degrés au lieu de 125 degrés. En cela, nos résultats s'accordent complétement avec ceux que M. Schorlemmer a publiés sur le caprylène obtenu par l'action réciproque de la potasse alcoolique et du chlorure de capryle qu'il s'est procuré par l'action réciproque du chlore et de l'hydrure de capryle retiré des huiles légères qui proviennent de la distillation du *cannel-coal*.

Le caprylène est vivement attaqué par le brome, avec dégagement de chaleur et formation d'une huile pesante homologue de l'hydrocarbure de brome.

Chauffé en vases clos avec une solution alcoolique d'ammoniaque, l'éther chlorhydrocaprylique se comporte comme ses homologues inférieurs et donne le chlorhydrate d'une base ammoniacale qu'on peut séparer au moyen de la potasse. Purifiée par la digestion sur cette substance et par des rectifications ménagées, la base à l'état libre se présente sous la forme d'un liquide incolore doué d'une odeur à la fois ammoniacale et aromatique, qui bout entre 168 et 172 degrés. Cette base, dont le chlorhydrate forme, avec le bichlorure de platine, un sel cristallisé en belles paillettes

d'un jaune faiblement orangé, paraît être complétement identique à la capryliaque dérivée de l'alcool caprylique de M. Bouis.

L'hydrure de caprylе, à la manière de ses homologues inférieurs, peut donc, comme on le voit, servir de point de départ aux divers dérivés de la série caprylique ou octylique.

HYDRURE DE PÉLARGYLE OU DE NONYLE.

En continuant la distillation du pétrole on recueille un nouveau carbure d'hydrogène qui, purifié par les procédés que nous avons indiqués précédemment, bout régulièrement entre 136 et 138 degrés.

C'est un liquide incolore et très-mobile dont la densité est de 0,741 à la température de 15 degrés; son odeur, analogue à celle des composés précédents, a quelque chose de légèrement citronné. Ni l'acide sulfurique, ni l'acide azotique, ni leur mélange ne l'attaquent. Ce liquide brûle avec une flamme blanche légèrement fuligineuse. Il dissout facilement, ainsi que les hydrures d'hexyle et d'œnanthyle, les substances grasses et les essences, tandis qu'il agit faiblement sur les substances résineuses; on pourrait par suite le faire servir aux mêmes usages que ces derniers.

L'analyse élémentaire de ce produit nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},393$ de matière nous ont donné 0,556 d'eau et 1,214 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},429$ d'un second produit nous ont donné 0,609 d'eau et 1,328 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	84,23	84,41	C^{18}...	108	84,37
Hydrogène...	15,71	15,75	H^{20}...	20	15,63
	99,94	100,16		128	100,00

Ce produit est donc bien l'*hydrure de pélargyle* ou *de nonyle*. La détermination de la densité de sa vapeur confirme pleinement la formule

$$C^{18}H^{20} = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

En effet, l'expérience nous a fourni les résultats suivants :

Température de l'air....................	11°
Température de la vapeur	181°
Excès de poids du ballon	0gr,859
Capacité du ballon	373cc
Baromètre..............................	0m,757
Air restant	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre....	5,862
Et par suite pour la densité cherchée......	4,541
Le calcul donne........................	4,508

Le chlore attaque ce produit à l'aide d'une douce chaleur en dégageant une grande quantité de gaz chlorhydrique. Si l'on arrête l'action avant que tout le carbure soit attaqué, qu'on lave le liquide avec une solution de carbonate de soude afin d'enlever l'acide qu'il retient en dissolution, qu'on le sèche sur du chlorure de calcium anhydre et qu'on le soumette finalement à la distillation, on obtient une assez forte proportion d'un liquide doué d'une odeur aromatique qui bout entre 192 et 198 degrés. Soumis à de nouvelles rectifications, ce liquide fournit un composé qui bout vers 196 degrés. Il est incolore et très-mobile; sa densité est de 0,899 à la température de 16 degrés.

L'analyse de ce produit nous a donné les résultats suivants :

I. 0gr,436 de matière nous ont donné 0,477 d'eau et 1,067 d'acide carbonique.

II. 0gr,600 du même produit nous ont donné 0,469 de chlorure d'argent, soit 0,1298 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	66,73	»	C^{18}...	108,0	66,46
Hydrogène...	11,89	»	H^{19}...	19,0	11,69
Chlore.......	»	21,63	Cl	35,5	21,85
				162,5	100,00

C'est bien là la composition du *chlorure de pélargyle*. Ses propriétés sont entièrement comparables à celles des éthers chlorhydriques des séries inférieures; c'est ainsi qu'en le faisant réagir sur une dissolution alcoolique de potasse il donne, entre autres produits, un carbure d'hydrogène homologue du caprylène et de l'amylène. Ce carbure d'hydrogène est vivement attaqué par le brome avec formation d'une huile pesante homologue de la liqueur des Hollandais bromée. Nous n'avons pu déterminer exactement le point d'ébullition de cette substance, en raison de la décomposition partielle qu'elle éprouve lorsqu'on la soumet à la distillation.

L'éther chlorhydropélargylique réagit pareillement en vases clos sur des dissolutions alcooliques de monosulfure de potassium et de sulfhydrate de sulfure; du chlorure de potassium se dépose en cristaux, tandis que l'alcool retient en dissolution des composés fétides qui, dans cette série, sont les correspondants de l'éther sulfhydrique et du mercaptan.

Le sodium se comporte à l'égard du chlorure de pélargyle de la même manière qu'avec le chlorure de capryle; on observe encore ici la formation de cette matière bleue-violacée tout à fait caractéristique.

Une solution alcoolique d'ammoniaque agit en vases clos sur le chlorure de pélargyle. Du chlorhydrate d'ammoniaque se dépose en même temps qu'on reconnaît la formation du chlorhydrate d'une base ammoniacale conjuguée

qui dérive de l'ammoniaque par la substitution d'une molécule du radical pélargyle à une molécule d'hydrogène. Pour obtenir cette base, on sature la liqueur par l'acide chlorhydrique et l'on évapore à sec. Le résidu repris par l'alcool cède à ce véhicule le chlorhydrate de la base conjuguée. La liqueur alcoolique étant évaporée à son tour abandonne le sel, qu'on traite par un excès de lessive de potasse. La base se sépare alors et vient former à la surface de la liqueur une couche huileuse qu'on enlève à l'aide d'une pipette. On soumet enfin cette dernière à la rectification.

La portion la plus abondante de cette huile distille entre 190 et 192 degrés; c'est un liquide incolore et limpide dont l'odeur est à la fois aromatique et ammoniacale. L'eau en dissout une certaine proportion. Des fragments de potasse ou de soude caustique ajoutés à la dissolution aqueuse déterminent bientôt la séparation de la base. Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},429$ de matière nous ont donné 0,571 d'eau et 1,190 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},459$ du même produit nous ont donné 38^{cc} d'azote à la température de 15 degrés et sous la pression de $0^{m},765$, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone	75,64	»
Hydrogène	14,77	»
Azote	»	9,76

et s'accordent avec la formule

$$C^{18}H^{21}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{18}H^{19} \\ H \\ H \end{matrix} \right\}.$$

En effet, on a

C^{18}........	108	75,52
H^{21}........	21	14,69
Az........	14	9,79
	143	100,00

Le chlorhydrate de cette base, que nous désignerons sous le nom de *pélargyliaque*, ou mieux de *nonyliaque*, forme avec le bichlorure de platine un précipité qui se redissout dans l'alcool étendu et bouillant et s'en sépare partie par le refroidissement, partie par l'évaporation spontanée sous la forme d'écailles d'un jaune orangé très-riche.

L'éther chlorhydropélargyliaque réagit comme ses homologues sur l'acétate de potasse en vases clos, à la température d'environ 150 degrés. Il se forme entre autres produits un liquide doué d'une odeur de fruits qui bout vers 208 à 212 degrés. Ce liquide se décompose par l'ébullition avec une lessive concentrée de potasse; de l'acétate se régénère, tandis qu'il passe à la distillation avec la vapeur aqueuse une huile légère bouillant vers 200 degrés qui, selon toute probabilité, n'est autre que l'*alcool nonylique* ou *pélargylique*.

L'hydrocarbure que nous venons d'examiner forme donc à son tour le point de départ de la série nonylique ou pélargylique.

HYDRURE DE RUTYLE OU DE DÉCYLE.

En continuant la distillation du pétrole d'où l'on a séparé l'hydrocarbure précédent, on obtient une proportion assez abondante d'un liquide bouillant entre 158 et 163 degrés. Celui-ci, purifié par l'acide sulfurique et le carbonate de soude, fournit finalement un produit qui bout sensiblement à 160 degrés. C'est un liquide incolore et très-limpide qui présente une odeur citronnée plus manifeste que le précédent. Sa densité est de 0,757 à la température de 15 degrés. Le

chlore l'attaque à la manière des hydrocarbures précédents en fournissant divers dérivés par substitution. Comme ses homologues inférieurs, il n'est attaqué ni par les acides azotique et sulfurique, ni par leur mélange; comme eux il brûle avec une flamme éclairante et dissout abondamment les substances riches en carbone et en hydrogène.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},405$ d'un premier échantillon nous ont donné 0,571 d'eau et 1,253 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},428$ d'un second échantillon nous ont donné 0,601 d'eau et 1,328 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	84,36	84,61	C^{20}...	120	84,51
Hydrogène...	15,65	15,59	H^{22}...	22	15,49
	100,01	100,20		142	100,00

La formule précédente correspond à 4 volumes de vapeur, ainsi que l'établit l'expérience suivante :

Température de l'air	12°
Température de la vapeur..................	190°
Excès de poids du ballon..................	$0^{gr},938$
Capacité du ballon......................	362^{cc}
Baromètre	$0^{m},752$
Air restant..........................	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre.......	6,516
Et, par suite, pour la densité cherchée......	5,040
Le calcul donne..........................	5,001

Ce composé ne serait donc autre que l'*hydrure de rutyle* ou *de décyle*.

Le chlore agit sur ce carbure d'hydrogène à l'aide d'une

douce chaleur. Le premier produit résultant de la substitution bout entre 200 et 204 degrés. C'est un liquide dont la couleur est très-faiblement ambrée. Son odeur rappelle celle de ses homologues.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},394$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,418 d'eau et 0,978 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},492$ du même produit nous ont donné 0,403 de chlorure d'argent, soit 0,0997 de chlore.

III. $0^{gr},416$ d'un second échantillon nous ont donné 0,452 d'eau et 1,039 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.	III.	Théorie.		
Carbone...	67,69	»	68,10	C^{20}..	120,0	67,99
Hydrogène.	11,77	»	12,06	H^{21}..	21,0	11,89
Chlore	»	20,26	»	Cl...	35,5	20,12
					176,5	100,00

Ce produit est donc le *chlorure de rutyle* ou *de décyle*.

La formule précédente correspond à 4 volumes de vapeur, ainsi que l'atteste l'expérience suivante :

Température de l'air	18°
Température de la vapeur................	238°
Excès de poids du ballon................	$0^{gr},901$
Capacité du ballon......................	285^{cc}
Baromètre...............................	$0^{m},762$
Air restant.............................	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre......	7,940
Et, par suite, pour la densité cherchée......	6,276
Le calcul donne.........................	6,186

Le chlorure se décompose au contact de la potasse alcoolique en vases clos à la manière des composés analogues.

Du chlorure de potassium se sépare, tandis que la liqueur alcoolique renferme divers produits au nombre desquels se trouve un carbure d'hydrogène bouillant entre 158 et 160 degrés, qui s'unit immédiatement au brome avec dégagement de chaleur et formation d'une huile pesante analogue à l'hydrocarbure de brome.

Le chlorure de décyle ou de rutyle est susceptible d'engendrer à la manière de ses homologues par double décomposition une série de combinaisons éthérées. C'est ainsi qu'en agissant en vases clos sur des dissolutions de monosulfure, de sulfhydrate, de cyanure alcalins, il engendre des composés à odeur désagréable qui présentent la plus grande ressemblance avec les éthers sulfhydrique, cyanhydrique, et les mercaptans des séries alcooliques inférieures.

Il opère pareillement la décomposition en vases clos de l'acétate de potasse et fournit un composé qui présente l'analogie la plus complète avec les divers éthers acétiques.

L'hydrocarbure précédent est donc le point de départ d'une nouvelle série alcoolique.

HYDRURE D'UNDÉCYLE.

A l'aide de rectifications ménagées et en faisant usage de la méthode de purification que nous avons décrite plus haut, nous sommes parvenus à extraire des pétroles d'Amérique une série de carbures d'hydrogène homologues des précédents et présentant avec eux des analogies de propriétés tellement frappantes, que nous n'aurions en quelque sorte qu'à répéter ce que nous avons dit plus haut.

Le premier de ces produits est un liquide incolore et limpide dont la densité est de 0,765 à la température de 16 degrés. Il bout entre 180 et 182 degrés. Son odeur, qui rappelle celle des composés précédents, est moins agréable.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résul-

tats suivants :

$0^{gr},364$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,503 d'eau et 1,129 d'acide carbonique.

Résultats qui, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

			Théorie.	
Carbone......	84,56	C^{22}...	132	84,62
Hydrogène....	15,33	H^{24}...	24	15,38
	99,89		156	100,00

La formule précédente correspond à 4 volumes de vapeur ; c'est ce qu'établit la détermination suivante :

Température de l'air..................	11°
Température de la vapeur...............	235°
Excès de poids du ballon................	$1^{gr},039$
Capacité du ballon.....................	399^{cc}
Baromètre..........................	$0^{m},768$
Air restant.........................	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre......	7,057
Et par suite pour la densité cherchée.......	5,458
Le calcul donne.....................	5,494

Le chlore attaque ce carbure à l'aide d'une douce chaleur. Le premier terme résultant de cette substitution bout entre 220 et 224 degrés. C'est un liquide de couleur faiblement ambrée. La potasse et l'ammoniaque en dissolution alcoolique l'attaquent à la manière des chlorures précédents. Il en est de même des solutions alcooliques de monosulfure de potassium, de sulfhydrate et de cyanure. On obtient ainsi par double décomposition des produits semblables à ceux dont nous avons plus haut signalé la formation.

HYDRURE DE LAURYLE OU DE DUODÉCYLE.

Le second carbure bout entre 196 et 200 degrés. C'est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur est légère-

ment térébenthinée. Sa densité est de 0,778 à la température de 20 degrés. Le brome, l'acide azotique fumant, l'acide sulfurique au maximum de concentration et l'acide azotique de Nordhausen ne l'attaquent pas à froid. Le mélange des acides azotique et sulfurique agit sur le carbure lorsqu'on maintient ces corps pendant quelque temps en ébullition.

Prolonge-t-on l'action, on voit se former une petite quantité d'un produit solide et cristallisable. Il se sépare en même temps une huile jaunâtre un peu plus dense que l'eau. De plus, on démêle dans les vapeurs nitreuses l'odeur caractéristique des acides volatils homologues de l'acide acétique.

Ce carbure d'hydrogène brûle avec une flamme éclairante, mais légèrement fumeuse. Il dissout facilement à la manière de ses homologues inférieurs les substances fortement hydrogénées et carbonées.

L'analyse de ce produit nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},365$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,507 d'eau et 1,135 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},393$ d'un second échantillon nous ont donné 0,544 d'eau et 1,219 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone.......	84,79	84,58
Hydrogène.. ..	15,42	15,36
	100,21	99,94

et s'accordent avec la formule

$$C^{24}H^{26}.$$

En effet, on a

C^{24}........	144	84,70
H^{26}.......	26	15,30
	170	100,00

Cette formule se trouve pleinement confirmée par la détermination de la densité de ce produit. En effet, l'expérience nous a fourni les nombres suivants :

Température de l'air	16°
Température de la vapeur.................	235°
Excès de poids du ballon.................	1gr,071
Capacité du ballon.......................	361cc
Baromètre................................	0m,762
Air restant..............................	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre......	7,772
Et par suite pour la densité cherchée.......	5,972
Le calcul donne..........................	5,987

En conséquence, nous désignerons ce produit sous le nom d'*hydrure de lauryle* ou de *duodécyle*.

Le chlore attaque ce carbure à l'aide d'une douce chaleur, et si l'on a soin d'arrêter l'action avant que tout le carbure ait disparu, on obtient une assez forte proportion d'un premier dérivé par substitution qu'on purifie par des lavages avec de l'eau chargée de carbonate de soude, une dessiccation sur le chlorure de calcium anhydre et la rectification.

Ainsi préparée, cette substance possède les propriétés suivantes : c'est un liquide légèrement ambré dont l'odeur est très-peu prononcée à la température ordinaire. Sa densité est de 0,933 à la température de 22 degrés. Il bout à la température de 242 à 245 degrés.

Le potassium l'attaque à l'aide d'une douce chaleur en développant cette belle couleur bleue-violacée que produisent ses divers homologues.

Il se dégage en même temps un carbure d'hydrogène homologue du gaz oléfiant, absorbant le brome avec dégagement de chaleur et produisant une huile semblable à l'hydrocarbure de brome.

La potasse caustique attaque pareillement le produit

chloré précédent, que nous désignerons sous le nom de *chlorure de lauryle*, lorsqu'on la chauffe avec ce dernier en dissolution alcoolique dans des tubes scellés à la lampe. On observe encore ici la formation du carbure d'hydrogène que nous avons signalé précédemment. Le chlorure de lauryle réagit pareillement en vases clos sur des dissolutions alcooliques de monosulfure de potassium et de sulfhydrate de sulfure en donnant naissance à des produits fétides dont l'odeur rappelle celle du mercaptan. Une dissolution alcoolique d'ammoniaque chauffée pendant plusieurs heures en vases clos avec du chlorure de lauryle fournit le chlorhydrate d'une ammoniaque conjuguée qui ne diffère de l'ammoniaque normale que par la substitution d'une molécule du radical *lauryle* à une molécule d'hydrogène. On isole cette base en décomposant la dissolution aqueuse du chlorhydrate par un excès de potasse caustique, décantant à l'aide d'une pipette la couche huileuse qui vient nager à la surface, la faisant digérer sur de la potasse solide, et la soumettant à la rectification. Cette base, que nous désignerons sous le nom de *lauryliaque*, forme avec le bichlorure de platine un sel double peu soluble qui se présente sous la forme d'écailles jaunes lorsqu'il se dépose, par un refroidissement lent, de sa dissolution alcoolique bouillante additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique.

Nous avons enfin constaté que le chlorure de lauryle agit en vases clos sur une solution alcoolique de cyanure de potassium, en donnant un produit dont l'odeur rappelle celle de l'éther cyanhydrique.

L'analyse du chlorure de lauryle nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},383$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,427 d'eau et 0,988 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},519$ du même produit nous ont donné 0,368 de chlorure d'argent, soit 0,091 de chlore.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.		Théorie.	
Carbone......	70,34	»	C^{24}....	144,0	70,41
Hydrogène....	12,37	»	H^{25}....	25,0	12,23
Chlore	»	17,53	Cl.....	35,5	17,36
				204,5	100,00

Nous n'avons pas cru devoir pousser plus loin l'étude de l'hydrure de lauryle, qui présente des analogies si manifestes avec les carbures précédents.

HYDRURE DE COCINYLE OU DE TRIDÉCYLE.

Le troisième carbure bout entre 216 et 218 degrés. C'est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur est un peu plus térébenthinée que celle du carbure précédent. Sa densité est de 0,796 à la température de 20 degrés. Le brome, l'acide azotique fumant, l'acide sulfurique fumant, ainsi que le mélange de ces deux acides, se comportent à son égard comme avec le composé précédent.

Il brûle avec une flamme plus fuligineuse que les hydrocarbures inférieurs; son pouvoir dissolvant pour les matières grasses et les essences est considérable.

L'analyse de ce produit nous a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},442$ de matière ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},612$ d'eau et $1^{gr},371$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},474$ d'un second échantillon nous ont donné $0^{gr},660$ d'eau et $1^{gr},469$ d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

	I.	II.
Carbone...........	84,58	84,51
Hydrogène.........	15,37	15,45
	99,95	99,96

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^{26}H^{28}.$$

En effet, on a

C^{26}	156	84,78
H^{28}	28	15,22
	184	100,00

Celle-ci se trouve pleinement confirmée par la détermination de la densité de vapeur qui nous a fourni les nombres suivants :

Température de l'air....................	16°
Température de la vapeur	263°
Excès de poids du ballon.................	$0^{gr},871$
Capacité du ballon......................	276^{cc}
Baromètre	$0^{m},762$
Air restant	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre.....	8,494
Et par suite pour la densité cherchée......	6,569
Le calcul donne.........................	6,481

Nous désignerons par suite ce produit sous le nom d'*hydrure de cocinyle*.

Le chlore attaque ce produit à la manière de ses homologues et fournit un premier produit de substitution qui bout vers la température de 258 à 260 degrés.

Une détermination de chlore nous a donné des nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{26}H^{27}Cl.$$

En effet :

$0^{gr},483$ de ce produit nous ont donné 0,316 de chlorure d'argent, soit 0,0781 de chlore.

On déduit de là pour la composition en centièmes :

			Théorie.	
Carbone...	»	C^{26}...	156,0	71,39
Hydrogène.	»	H^{27}...	27,0	12,36
Chlore....	16,17	Cl....	35,5	16,25
			218,5	100,00

HYDRURE DE MYRISTYLE OU DE TÉTRADÉCYLE.

Le quatrième terme que nous sommes parvenus à isoler à l'état de pureté bout entre 236 et 240 degrés. Sa densité est de 0,809 à la température de 20 degrés. C'est un liquide incolore et très-limpide dont l'odeur ne diffère pas sensiblement de celle du produit précédent. Quant à ses propriétés, elles sont entièrement analogues. Même aptitude à dissoudre les substances riches en carbone et en hydrogène. Même résistance à l'action de certains réactifs. Attaque facile par le chlore et formation de produits de substitution tout semblables.

L'analyse de ce composé nous a donné les résultats suivants :

$0^{gr},353$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, $0^{gr},485$ d'eau et $1^{gr},096$ d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition centésimale :

Carbone..........	84,67
Hydrogène........	15,25
	99,92

Or ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^{28}H^{30}.$$

En effet, on a

C^{28}..............	168	84,85
H^{30}..............	30	15,16
	198	100,00

Nous avons, comme précédemment, déterminé l'équiva-

lent de cette substance au moyen de la densité de sa vapeur : les nombres que nous allons rapporter démontrent que la formule précédente correspond à 4 volumes.

En effet, l'expérience nous a fourni les résultats suivants :

Température de l'air....................	20°
Température de la vapeur...............	281°
Excès de poids du ballon............. ...	$0^{gr},984$
Capacité du ballon......................	292^{cc}
Baromètre.............................	$0^{m},761$
Air restant..............................	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre......	9,076
Et par suite pour la droite cherchée.......	7,019
Le calcul donne.........................	6,974

Nous désignerons par suite ce produit sous le nom d'*hydrure de myristyle.*

Le chlore se comporte à l'égard de ce carbure comme avec les précédents. Le premier terme de la substitution, qui n'est autre que le chlorure de myristyle, est un liquide de couleur faiblement ambrée, dont l'odeur diffère peu de celle de ses homologues inférieurs. Il bout vers la température de 280 degrés. Lorsqu'on le chauffe en vases clos avec des solutions alcooliques de potasse d'ammoniaque, de sulfures et de sulfhydrates alcalins, d'acétate de potasse, il paraît se comporter absolument comme les éthers chlorhydriques des séries inférieures. Le sodium l'attaque pareillement en donnant naissance à cette coloration bleue-violacée si caractéristique. Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

$0^{gr},387$ de matière nous ont donné 0,439 d'eau et 1,029 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition centésimale :

			Théorie.	
Carbone......	72,51	C^{28}.....	168,0	72,26
Hydrogène....	12,58	H^{29}.....	29,0	12,47
Chlore........	»	Cl.....	35,5	15,27
			232,5	100,00

HYDRURE DE PENTADÉCYLE OU DE BÉNYLE.

Nous avons encore extrait des échantillons de pétrole que nous avions à notre disposition deux carbures d'hydrogène. Le premier, qui bout entre 255 et 260 degrés, est un liquide incolore, entièrement semblable au précédent par l'odeur et par la manière dont il se comporte avec les réactifs. Sa densité est de 0,825 à la température de 19 degrés.

Soumis à l'analyse, ce composé nous a donné les résultats suivants :

$0^{gr},384$ de matière nous ont donné, par leur combustion avec l'oxyde de cuivre, 0,517 d'eau et 1,193 d'acide carbonique.

D'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

Carbone.....................	84,71
Hydrogène....................	14,96
	99,67

nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{30}H^{32}.$$

En effet, on a

C^{30}...........	180	84,91
H^{32}..........	32	15,09
	212	100,00

La densité de vapeur de cette substance confirme pleinement cette formule.

En effet, l'expérience nous a fourni les résultats sui-

vants :

Température de l'air	17°
Température de la vapeur	289°
Excès de poids du ballon	1gr,109
Capacité du ballon	312cc
Baromètre	0m,761
Air restant	0
D'où l'on déduit pour le poids du litre	9,732
Et par suite pour la densité cherchée	7,526
Le calcul donne	7,467

Le chlore donne par son contact avec ce carbure divers dérivés par substitution dont le premier terme, représenté par la formule

$$C^{30}H^{31}Cl,$$

n'est autre que l'éther chlorhydrique de la série supérieure au myristyle.

HYDRURE DE CÉTYLE OU DE PALMITYLE.

Enfin le dernier produit sur lequel nous attirerons l'attention des chimistes bout vers 280 degrés. C'est un liquide incolore qui se caractérise comme ses congénères par une grande indifférence chimique.

Son analyse nous a donné les nombres suivants :

I. 0gr,400 de matière nous ont donné 0,538 d'eau et 1,247 d'acide carbonique.

II. 0gr,421 d'un second échantillon nous ont donné 0,573 d'eau et 1,311 d'acide carbonique.

Ces résultats, traduits en centièmes, conduisent aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone	85,01	84,91
Hydrogène	14,93	15,11

nombres qui s'accordent avec la formule

$$C^{32}H^{34}.$$

En effet, on a

C^{32}........	192	84,96
H^{34}.......	34	15,04
	226	100,00

Ces nombres sont tellement rapprochés de ceux que fournit l'hydrocarbure précédent, que nous n'aurions pu tirer aucune conclusion de l'analyse précédente, encore bien que son point d'ébullition fût notablement plus élevé, si la détermination de sa densité sous forme gazeuse n'était venue nous faire connaître l'état de condensation des éléments qui forment ce composé.

Une détermination, effectuée au bain d'alliage à la température de 321 degrés, nous a donné le nombre... 8,078

Le calcul donne.......................... 7,961

dans l'hypothèse de la formule

$$C^{32}H^{34} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Nous n'avons pas cru devoir pousser plus loin l'examen des composés liquides qu'on rencontre dans les pétroles d'Amérique ; mais nous demeurons convaincus que par une étude attentive des produits dont la température dépasse 300 degrés, on parviendra sans peine à séparer encore un assez grand nombre d'hydrocarbures homologues de ceux dont nous venons de tracer l'histoire.

En résumé, l'étude approfondie que nous avons faite des pétroles américains nous a révélé dans ces produits, auxquels s'attache un si grand intérêt en raison des nombreuses applications dont ils sont l'objet, l'existence d'une série d'hydrocarbures homologues du gaz des marais. Les composés que nous sommes parvenus à isoler dans le plus grand état de pureté possible, et qui sont au nombre de treize, se caractérisent tous, comme le gaz des marais, par une grande indifférence chimique. Tout porte à croire que le produit solide désigné sous le nom de *paraffine,* qu'on rencontre

constamment dans les pétroles d'Amérique et qui se caractérise comme les précédents par une grande résistance à l'action des réactifs les plus énergiques, se rattache à cette curieuse séric. Il est même constant aujourd'hui qu'il existe plusieurs paraffines ayant des points de fusion et d'ébullition très-distincts, qui constituent très-probablement un nombre de termes plus ou moins considérables, à la manière de ceux qui forment la portion liquide de la série.

Chacun de ces hydrocarbures est attaqué par le chlore, ainsi que le sont toutes les combinaisons hydrogénées, avec élimination successive d'hydrogène sous forme d'acide chlorhydrique et fixation d'une quantité de chlore équivalente. Le premier terme de la substitution pour chacun de ces carbures représente l'éther chlorhydrique de l'alcool correspondant. De plus, à l'aide d'un mécanisme des plus simples, on peut construire, au moyen de ces différents éthers chlorhydriques, les divers alcools homologues de la série éthylique, et l'on sait d'une autre part que, ces alcools une fois obtenus, on peut reproduire à leur tour ces divers éthers chlorhydriques par l'action de l'acide chlorhydrique.

Tous ces éthers chlorhydriques sans exception, dans leur contact avec le sodium, donnent naissance à cette belle coloration bleue-violacée, signalée par M. Bouis dans son intéressant travail sur l'alcool caprylique. Chauffe-t-on le mélange de ces corps, le chlore s'unit au métal alcalin en même temps qu'il se dégage un hydrocarbure renfermant 2 équivalents d'hydrogène de moins que le carbure primitif; on repasse de cette façon de la série du gaz des marais dans la série du gaz oléfiant.

Ces éthers chlorhydriques agissant en vases clos, à des températures variant entre 100 et 160 degrés, sur des dissolutions alcooliques d'alcalis, de sulfures, de cyanures, de sels alcalins, permettent d'engendrer, à l'aide des phénomènes de la double décomposition, les différents composés

qu'on pourrait obtenir par l'action réciproque des alcools correspondants et des acides qui servent à donner naissance aux divers éthers simples et composés. Les divers hydrocarbures homologues du gaz des marais nous permettent donc non-seulement de reproduire tous les alcools connus, mais d'en engendrer d'autres encore inconnus.

En faisant agir en vases clos les éthers chlorhydriques sur des dissolutions alcooliques d'ammoniaque, on peut également engendrer toute la série des ammoniaques conjuguées, homologues de la méthyliaque et de l'éthyliaque. A chacun de ces hydrocarbures viennent donc se rattacher de nombreux produits dont la réalisation ne présenterait pas de difficultés sérieuses.

Si ces hydrocarbures, dont pour la plupart nous n'avons fait qu'ébaucher l'histoire dans ce travail, présentent une si grande importance aujourd'hui par leurs applications nombreuses, et par suite par les capitaux qu'ils mettent en mouvement, ils n'offrent pas moins d'intérêt au point de vue de la spéculation pure, en ce qu'ils permettent de réaliser la production d'un nombre considérable de composés dont la théorie fait immédiatement prévoir l'existence.

Nous terminerons ce Mémoire en rangeant dans un tableau les différents hydrocarbures que nous venons de passer en revue, en plaçant en regard de leur nom la formule qui les représente, leur point d'ébullition, ainsi que leur densité sous forme liquide et sous forme gazeuse.

Tableau résumant quelques caractères physiques des hydrocarbures étudiés dans ce Mémoire.

NOMS des substances.	FORMULES.	DENSITÉ sous forme liquide.	POINTS d'ébullition.	DENSITÉS sous forme gazeuse trouvées par expérience.	DENSITÉS théoriques.	ÉQUIVALENTS en volumes.
			Degrés.			
Hydrure de butyle..........	C^8H^{10}	0,600 à + 0°	Vers 0	"	"	4 vol.
Hydrure d'amyle...........	$C^{10}H^{12}$	0,628 à + 18	30	2,557	2,535	Id.
Hydrure de caproyle........	$C^{12}H^{14}$	0,669 à + 18	68	3,055	3,029	Id.
Hydrure d'œnanthyle........	$C^{14}H^{16}$	0,699 à + 16	92 à 94	3,600	3,521	Id.
Hydrure de capryle.........	$C^{16}H^{18}$	0,726 à + 15	116 à 118	4,010	4,015	Id.
Hydrure de pélargyle.	$C^{18}H^{20}$	0,741 à + 15	136 à 138	4,541	4,508	Id.
Hydrure de rutyle..........	$C^{20}H^{22}$	0,757 à + 16	158 à 162	5,040	5,001	Id.
Hydrure d'undécyle.........	$C^{22}H^{24}$	0,766 à + 16	180 à 182	5,458	5,494	Id.
Hydrure de lauryle.	$C^{24}H^{26}$	0,778 à + 20	198 à 200	5,972	5,987	Id.
Hydrure de cocinyle........	$C^{26}H^{28}$	0,796 à + 17	218 à 220	6,569	6,481	Id.
Hydrure de myristyle.......	$C^{28}H^{30}$	0,809 à + 20	236 à 230	7,019	6,974	Id.
Hydrure de bényle..........	$C^{30}H^{32}$	0,825 à + 19	258 à 262	7,526	7,467	Id.
Hydrure de palmityle.......	$C^{32}H^{34}$	"	Vers 280°	8,078	7,961	Id.

CONSIDERATIONS GÉNÉRALES SUR LES CARBURES D'HYDROGÈNE;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS.

Les nombreux homologues du gaz des marais, qu'on peut considérer comme le type des composés du carbone à saturation, se forment, comme on sait, dans la distillation d'une foule de substances organiques, telles que le *boghead*, le *cannel-coal*, les matières grasses. On les rencontre également dans les liquides qui proviennent de la décomposition ignée des matières azotées (huile de Dippel).

Enfin, nous avons constaté récemment, M. Pelouze et moi, l'existence de la série de ces hydrocarbures dans les pétroles d'Amérique qui en constituent la source la plus abondante.

Or, ces composés, dont on ne saurait s'expliquer la formation dans les circonstances que nous venons de rappeler, se rattachent par les liens les plus étroits à deux séries d'acides : les uns monatomiques, représentés par la formule générale

$$C^{2m+2} H^{2m+2} O^4,$$

les autres diatomiques, représentés par la formule

$$C^{2m+4} H^{2m+2} O^8,$$

dont on peut les faire dériver en leur enlevant la totalité de l'oxygène qu'ils renferment sous forme d'acide carbonique. En effet, on a

$$C^{2m+2} H^{2m+2} O^4 - 2CO^2 = C^{2m} H^{2m+2},$$

$$C^{2m+4} H^{2m+2} O^8 - 4CO^2 = C^{2m} H^{2m+2}.$$

Si, dans le cas de la distillation des premiers en présence d'une base alcaline qui tend à favoriser la formation de

l'acide carbonique, on obtient le plus communément des carbures de la forme

$$C^{2m} H^{2m},$$

tandis qu'il ne se produit que de très-faibles proportions des carbures représentés par la formule générale

$$C^{2m} H^{2m+2},$$

cela tient évidemment à l'action réductrice exercée par ces derniers sur des composés oxygénés qui se forment simultanément.

On sait, en effet, qu'à une température élevée l'acide carbonique tend à céder une portion de son oxygène à l'hydrocarbure pour passer à l'état d'oxyde de carbone. Ces mêmes décompositions peuvent se produire en l'absence de toute substance alcaline, à la condition de soumettre les vapeurs de l'acide

$$C^{2m+2} H^{2m+2} O^{4}$$

à l'action d'une température rouge. Or, je me suis assuré que tous les acides du groupe acétique, soumis à une température un peu supérieure à celle du rouge sombre, fournissent, indépendamment des produits qui se rattachent à l'acétone, deux sortes d'hydrocarbures, dont on peut effectuer la séparation en mettant à profit la propriété dont jouissent les uns de s'unir directement au brome à froid en produisant une série d'homologues de la liqueur des Hollandais bromée, tandis que les autres n'éprouvent aucune modification de la part de cet agent à la température ordinaire. Ces expériences confirment pleinement celles de M. Berthelot, qui a signalé la formation de divers homologues du gaz des marais dans la distillation des acétates et des butyrates alcalins, et celles de M. Riche relatives à la distillation des œnanthylates.

Si donc, dans les réactions précédentes, il ne survenait aucune cause perturbatrice, il est évident que tous les

acides du groupe acétique devraient se dédoubler intégralement en acide carbonique et en hydrocarbures homologues du gaz des marais, résultat qui ne présente quelque netteté qu'à l'égard de l'acide acétique. On devrait avoir, en effet,

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}} + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + \underbrace{H^2}_{4\text{ vol.}},$$

$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + \underbrace{C^2H^4}_{4\text{ vol.}},$$

$$\underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Acide propionique.}} + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + \underbrace{C^4H^6}_{4\text{ vol.}},$$

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + \underbrace{C^6H^8}_{4\text{ vol.}},$$

etc., etc,

l'hydrogène étant le type auquel se rapportent ces divers composés, qui n'en diffèrent que par la substitution à H d'un groupement représenté par la formule générale

$$C^{2m}H^{2m+1}.$$

Les acides bibasiques, qui appartiennent au groupe oxalique, se comportent d'une manière toute semblable : ici seulement il se sépare 4 molécules d'acide carbonique au lieu de 2, ainsi que nous l'avons établi plus haut. Les recherches de M. Riche sur les acides subérique et sébacique mettent ce résultat parfaitement en lumière : on obtient, en effet, avec le premier

$$C^{12}H^{14} = 4 \text{ vol. vap.},$$

qui n'est autre que l'*hydrure de caproyle* ou *d'hexyle*, tandis que le second fournit l'hydrocarbure

$$C^{16}H^{18},$$

qui représente l'*hydrure de capryle* ou *d'octyle*.

Ces réactions ne sont pas bornées aux acides des groupes acétique et succinique, et le groupe des acides aromatiques nous fournit des résultats entièrement analogues. En effet, on a

$$\left.\begin{array}{l}\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + C^{12}H^{6} \\ \underbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide phtalique.}} + 4BaO = 4(CO^{2}, BaO) + C^{12}H^{6}\end{array}\right\} \text{Benzène,}$$

$$\left.\begin{array}{l}\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide toluique.}} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + C^{14}H^{8} \\ \underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide insolinique.}} + 4BaO = 4(CO^{2}, BaO) + C^{14}H^{8}\end{array}\right\} \text{Toluène.}$$

Le benzène, le toluène et leurs divers homologues peuvent, à la manière des hydrocarbures précédents, être considérés comme dérivant de

$$H^{2} = 4 \text{ vol.}$$

par la substitution à H d'un radical de la forme

$$C^{2m}H^{2m-7}.$$

Ainsi, toutes les fois qu'on peut écarter les influences perturbatrices qui, pour une même série, se font d'autant plus sentir que le poids de la molécule est plus élevé, l'acide se dédouble de la manière la plus nette en acide carbonique et en un hydrocarbure correspondant. D'une autre part, les belles recherches de M. Wanklyn nous ont appris que lorsqu'on fait agir l'acide carbonique, non sur un des hydrocarbures précédents, mais sur le composé correspondant

$$\begin{array}{c}C^{2m}H^{2m+1}\\ K,\end{array}$$

on donne naissance au sel

$$\begin{array}{c}C^{2m+2}H^{2m+1}O^{4}.\\ K,\end{array}$$

et, par suite, à l'acide normal

$$C^{2m+2} H^{2m+2} O^{4},$$

qui, par soustraction de son oxygène sous forme d'acide carbonique, peut reproduire à son tour l'hydrocarbure générateur.

Les hydrocarbures monatomiques permettent donc d'obtenir, par un mécanisme d'une simplicité parfaite, un nombre considérable de composés variés qu'on peut distribuer dans des séries parfaitement déterminées.

C'est ainsi qu'en introduisant dans ces composés une molécule de chlore à la place d'une molécule d'hydrogène, on engendre l'éther chlorhydrique correspondant qui, par une série de doubles décompositions faciles à réaliser, permet d'engendrer l'alcool qui s'y rattache, et par suite toutes les combinaisons éthérées qu'on peut en faire dériver.

On peut pareillement faire dériver de ces hydrocarbures les acides engendrés par l'alcool d'un degré supérieur, soit d'après la méthode de M. Wanklyn, en faisant réagir, ainsi que nous venons de le rappeler, l'acide carbonique sur ces hydrocarbures dans lesquels une molécule de métal alcalin remplace une molécule d'hydrogène, soit en faisant agir, suivant Kolbe et Frankland, la potasse sur l'éther cyanhydrique obtenu par l'action réciproque du cyanure de potassium et de l'éther chlorhydrique correspondant. En effet, on a

$$C^{2m} H^{2m+1} K + C^{2} O^{4} = C^{2m+2} H^{2m+1} KO^{4},$$

$$C^{2m} H^{2m+1} . C^{2} Az + KO + 3HO = C^{2m+2} H^{2m+1} KO^{4} + Az H^{3}.$$

Il resterait maintenant à rechercher si les acides engendrés par ces deux méthodes sont identiques ou simplement isomères. Cette dernière hypothèse présente plus de probabilité si l'on se reporte aux expériences si curieuses de M. Cannizzaro, relatives à la production de l'acide toluique.

En effet, bien qu'en définitive

$$Az \quad \text{soit l'équivalent de} \quad O^3,$$

et que, par suite,

$$C^2 Az O \quad \text{équivaille à} \quad C^2 O^4,$$

il n'y aurait rien d'impossible à ce que la différence du mode de préparation de ces produits ne se traduisît par une légère différence dans leur constitution moléculaire.

Fait-on agir maintenant l'éther chlorhydrique précédent sur des dissolutions alcooliques d'ammoniaque, ces mélanges étant enfermés dans des tubes scellés à la lampe, on peut obtenir une série d'ammoniaques conjuguées dérivant de l'ammoniaque normale par la substitution de 1, 2, 3 équivalents du radical

$$C^{2m} H^{2m+1},$$

à 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène.

Si, partant enfin de ce même éther chlorhydrique, on l'enferme dans des tubes scellés à la lampe avec une solution alcoolique de potasse qu'on maintient pendant douze à quinze heures au bain-marie, on amène la dissociation des éléments de ce produit, et l'on voit se séparer une molécule d'acide chlorhydrique qui donne naissance à du chlorure de potassium, en même temps qu'il se sépare un hydrocarbure diatomique

$$C^{2m} H^{2m},$$

susceptible de s'assimiler, soit X^2, soit XY pour reproduire une combinaison correspondant à l'hydrocarbure à saturation. Fixe-t-il un composé de la forme XH, il reconstitue un éther simple, quelquefois identique, mais le plus souvent isomère, avec l'éther simple obtenu par l'action de X sur l'hydrocarbure

$$C^{2m} H^{2m+2}.$$

C'est ce qui ressort des belles recherches que M. Wurtz a récemment publiées sur ces matières. Elles démontrent en effet, de la manière la plus nette, que les hydrocarbures

$$C^{2m}H^{2m}$$

s'assimilent avec la plus grande facilité, soit un équivalent d'acide chlorhydrique, soit un équivalent d'acide iodhydrique, en donnant des composés qui présentent exactement la composition des éthers chlorhydrique et iodhydrique, mais dont les propriétés sont essentiellement différentes.

S'assimile-t-il X^2, il engendre un produit diatomique. Met-on, en effet, les hydrocarbures $C^{2m}H^{2m}$ en présence du brome, on donne naissance à des composés de la forme

$$C^{2m}H^{2m}Br^2,$$

qui, suivant les recherches de M. Wurtz, se changent, au contact de l'oxyde d'argent et de l'eau, en une série d'alcools diatomiques

$$\left.\begin{matrix} C^{2m}H^{2m} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4,$$

auxquels il a donné le nom de *glycols*.

Le composé $C^{2m}H^{2m-1}Br$, équivalent de $C^{2m}H^{2m}$, qu'on fait dériver du produit précédent par la soustraction de HBr, peut à son tour, en fixant 2 molécules de brome, donner naissance au produit

$$C^{2m}H^{2m-1}Br^3,$$

qui correspond encore aux hydrocarbures à saturation, mais dans lequel le groupement $C^{2m}H^{2m-1}$ joue le rôle d'élément triatomique. Ce dernier, par l'action simultanée de l'oxyde d'argent et de l'eau, fournit, d'après les recherches de M. Berthelot, des alcools triatomiques, tels que la glycérine.

En partant de composés de la forme

$$C^{2m} H^{2m-2} Br^{4},$$
$$C^{2m} H^{2m-3} Br^{5},$$
$$C^{2m} H^{2m-4} Br^{6},$$
etc., etc.,

qui tous se rapportent à l'hydrocarbure au maximum de saturation

$$C^{2m} H^{2m+2},$$

on conçoit la possibilité d'engendrer des composés *tétratomiques*, *pentatomiques*, *hexatomiques*, etc.

Ainsi, mettant de côté les produits qui jouent un rôle essentiel dans les organismes divers, et dont l'étude intéresse plus particulièrement le physiologiste, et ne considérant que les composés qui, devenus inutiles à l'accomplissement de l'acte vital, sont excrétés ou sécrétés par le végétal ou l'animal, on voit qu'un certain nombre peuvent prendre naissance, non par voie synthétique, c'est-à-dire par l'union directe des éléments matériels qui les constituent, mais à l'aide de doubles décompositions réalisées au moyen des hydrocarbures précédents et qui sont en tout point comparables à celles que nous permettent d'obtenir les différents composés de la nature minérale. De temps à autre, à l'aide de réactions convenablement appropriées et basées sur des considérations fournies par la théorie, nous parvenons non-seulement à refaire des composés identiques à ceux qui sont élaborés sous l'influence de cette force mystérieuse qu'on appelle la vie, mais de plus nous pouvons engendrer des produits analogues à ceux que fournit l'être vivant en nombre pour ainsi dire illimité.

Si la formation artificielle de ces composés frappe davantage l'esprit que la reproduction des espèces minérales que la nature étale à profusion sous nos yeux, c'est parce que nous avons l'air de posséder une plus grande puissance de

création en refaisant ce qui a été engendré sous l'influence de la vie; mais il n'y a véritablement ici qu'une apparence, les substances élaborées par l'animal ou par la plante présentant la ressemblance la plus parfaite avec les composés du règne minéral, et si l'on trouve dans les premiers une plus grande mobilité qui semble, en quelque sorte, rappeler leur origine, cela tient à ce que la molécule de ces corps renferme un plus grand nombre d'atomes élémentaires qui, sous l'influence des moindres forces, tendent à se résoudre en un certain nombre de composés plus simples et partant plus stables.

Bien que le nombre des composés naturels que nous parvenons à refaire par nos procédés de laboratoire s'accroisse chaque jour, nous sommes encore dans l'ignorance la plus absolue sur leur constitution intime. Ainsi, pour n'en citer qu'un exemple, l'alcool, substance dont la composition est des plus simples, peut être obtenu par des méthodes très-diverses. De chacune d'elles on a tiré successivement des inductions, relativement à sa constitution, sans que sa nature soit définitivement établie. La synthèse exécutée dans de pareilles conditions ne conduit donc à rien, relativement à la constitution moléculaire des corps, puisqu'elle ne répand aucune lumière sur cette intéressante question.

Ainsi, lorsque après avoir réduit la vapeur aqueuse et l'acide chlorhydrique en leurs éléments à l'aide des procédés que nous fournit l'analyse, nous reconstruisons ces composés à l'aide de ces éléments, nous sommes complétement éclairés sur leur nature. Mais quand nous reproduisons l'urée par l'action réciproque du cyanogène et de l'eau, par l'ébullition de la dissolution du cyanate d'ammoniaque, par l'action du gaz ammoniac sec sur l'acide chloroxycarbonique, nous pouvons dire que nous avons refait artificiellement cette substance; mais pouvons-nous raisonnablement assigner une formule rationnelle à l'urée? Non, malgré les immenses progrès de la science moderne, il n'y a

de vrai, jusqu'à présent, que les compositions équivalentes.

Quoi qu'il en soit, les hydrocarbures de la forme

$$C^{2m} H^{2m+2}$$

peuvent être considérés comme le point de départ des composés ternaires désignés sous le nom générique d'*alcools*, d'où l'on déduit ensuite les substances les plus variées.

Or, nous connaissons des isomères de ces composés dont la constitution paraît essentiellement différente : tels sont les hydrocarbures auxquels M. Frankland a donné naissance par l'action du zinc en vases clos sur les différents éthers iodhydriques, et qu'on avait à tort considérés comme les radicaux des diverses séries alcooliques. Ces composés, dont on avait représenté la composition par la formule générale

$$C^{m} H^{m+1} = 2.\text{vol. de vap.},$$

deviennent, en effet, des isomères des précédents, si l'on double cette formule pour la faire concorder avec celle des produits les mieux définis ; nous avons alors

$$C^{2m} H^{2m+2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Or, tandis que nous considérons les divers homologues du gaz des marais comme représentés par la formule

$$C^{2m} H^{2m+1}.H,$$

il faudrait représenter les radicaux alcooliques par la formule

$$C^{m} H^{m+1}, \quad C^{m} H^{m+1}.$$

Or, quelle doit être l'action du chlore dans ces deux hypothèses ?

Le premier terme de la substitution, dans le cas des homologues du gaz des marais, doit être représenté par

$$C^{2m} H^{2m+1} Cl,$$

ce produit n'étant autre que l'éther chlorhydrique de l'alcool correspondant à l'hydrocarbure.

Dans le second cas, se forme-t-il

$$C^m H^m Cl . C^m H^{m+1},$$

ou bien s'opère-t-il une simple substitution dans la molécule unique ? Les deux groupements restent-ils accouplés chacun avec son individualité, la substitution s'effectuant dans l'un d'eux seulement ; ou bien s'exerce-t-elle sur la molécule unique dans laquelle se seraient fondus les deux groupements au moment où ils se sont rencontrés à l'état naissant ? Y a-t-il dans cette sorte de fusion quelque chose de complétement improbable ? M. Wurtz n'a-t-il pas démontré que l'accouplement de l'allyle avec l'éthyle, résultant de l'action réciproque du zinc-éthyle et de l'iodure d'allyle, produit un carbure d'hydrogène identique à l'amylène dérivé de l'alcool amylique ? M. Beilstein n'a-t-il pas de son côté donné naissance au même amylène par l'action du chloroforme sur le zinc-éthyle ? Ces résultats, fort remarquables, n'autorisaient-ils pas à admettre qu'il pouvait y avoir identité complète entre les prétendus radicaux alcooliques et les divers homologues du gaz des marais que les pétroles d'Amérique nous fournissent si libéralement ?

Cette hypothèse paraît acquérir une plus grande probabilité lorsqu'on compare attentivement les points d'ébullition de ces produits entre eux. Je n'ai examiné qu'un seul de ces radicaux alcooliques, en raison de la facilité avec laquelle on peut se le procurer, pensant avec raison que cette étude comparative exécutée sur deux produits isomères appartenant à ces deux séries parallèles infirmerait ma manière de voir ou viendrait la confirmer. Ce produit est l'amyle obtenu par l'action du sodium sur l'iodure amylique.

Ce corps bout, ainsi que l'a constaté M. Wurtz, à 158 degrés ; l'hydrocarbure de même composition, que nous avons

retiré, M. Pelouze et moi, des pétroles d'Amérique, bout entre 158 et 160 degrés. Ce dernier, traité par le chlore, donne un premier terme de substitution qui bout entre 200 et 204 degrés; l'amyle, placé dans les mêmes circonstances, m'a fourni un dérivé par substitution qui bout entre 200 et 202 degrés. La densité de ces deux liquides est très-sensiblement la même. L'action d'une solution alcoolique d'un monosulfure et d'un sulfhydrate alcalin engendre des produits fétides parfaitement semblables. Enfin l'amyle monochloré

$$C^{20} H^{21} Cl,$$

par une digestion en vases clos avec une solution alcoolique de potasse, se dédouble, sous l'influence de la chaleur, en chlorure de potassium et en divers produits, parmi lesquels figure un hydrocarbure attaquable par le brome, ainsi qu'on l'observe lorsqu'on place dans les mêmes circonstances le *chlorure de rutyle* ou *de décyle*,

$$C^{20} H^{21} Cl.$$

Si donc il n'existe qu'une isomérie simple entre ces deux termes, il faut avouer qu'elle équivaut à une quasi identité. Je pense qu'on peut admettre qu'il en est de même entre tous les radicaux alcooliques et les hydrures correspondants, surtout lorsqu'on considère des produits dont le poids équivalent est de plus en plus élevé; car il se pourrait qu'il y eût réellement des différences pour les premiers termes de la série. Les isoméries, mieux étudiées chaque jour, tendent, dans beaucoup de cas, à se réduire en de véritables identités.

Il est donc probable, si l'on se base sur les expériences de MM. Wurtz et Beilstein, qu'on pourrait engendrer un carbure d'hydrogène de la forme

$$C^{2m} H^{2m+2},$$

soit en associant une molécule d'hydrogène à

$$C^{2m} H^{m+1},$$

en faisant, par exemple, réagir IH sur $C^{2m}H^{2m+1}Zn$, soit en faisant agir les différents iodures équivalents à IH, tels que

$$C^2H^3I,$$
$$C^4H^5I,$$
$$C^6H^7I,$$
etc., etc.,

sur les composés

$$C^{2m-2}H^{2m-1}Zn,$$
$$C^{2m-4}H^{2m-3}Zn,$$
$$C^{2m-6}H^{2m-5}Zn,$$
etc., etc.;

ce qui nous prouve que nous ne saurions donner à aucune de nos formules le nom de *rationnelle*, qui implique la connaissance de la véritable constitution du composé qu'elles représentent.

Nous engendrons dans nos laboratoires des composés identiques à ceux qu'élaborent les forces de la nature, mais à l'aide de procédés évidemment différents de ceux qu'elle met en œuvre; et bien que ceux que nous employons soient moins mystérieux que ceux dont elle dispose, ils ne sont pas encore parvenus, jusqu'à présent, à jeter le moindre jour sur ces importantes questions.

En terminant ces considérations, qu'on trouvera peut-être un peu longues, et qui se rapporteraient tout aussi bien aux autres séries de carbures d'hydrogène, je proposerai, pour les deux grandes séries d'hydrocarbures, dont j'ai le plus spécialement parlé, qui jouent un rôle si important dans l'étude des composés organiques, et qui se transforment si facilement l'un dans l'autre, la nomenclature suivante :

1re série $C^{2m}H^{2m+2}$.		2e série $C^{2m}H^{2m}$.	
C^2H^4	Protylène.	C^2H^2	Protène.
C^4H^6	Deutylène.	C^4H^4	Deutène.
C^6H^8	Tritylène.	C^6H^6	Tritène.

1re série $C^{2m}H^{2m+2}$.		2e série $C^{2m}H^{2m+2}$.	
$C^{8}H^{10}$	Tétrylène.	$C^{8}H^{8}$	Tétrène.
$C^{10}H^{12}$	Pentylène.	$C^{10}H^{10}$	Pentène.
$C^{12}H^{14}$	Hexylène.	$C^{12}H^{12}$	Hexène.
$C^{14}H^{16}$	Heptylène.	$C^{14}H^{14}$	Heptène.
$C^{16}H^{18}$	Octylène.	$C^{16}H^{16}$	Octène.
$C^{18}H^{20}$	Nonylène.	$C^{18}H^{18}$	Nonène.
$C^{20}H^{22}$	Décylène.	$C^{20}H^{20}$	Décène.
$C^{22}H^{24}$	Undécylène.	$C^{22}H^{22}$	Undécène.
$C^{24}H^{26}$	Bidécylène.	$C^{24}H^{24}$	Bidécène.
$C^{26}H^{28}$	Tridécylène.	$C^{26}A^{26}$	Tridécène.
$C^{28}H^{30}$	Tétradécylène.	$C^{28}H^{28}$	Tétradécène.
....		....	

ÉTUDE SUR LES TUNGSTATES ET SUR L'ÉQUIVALENT DU TUNGSTÈNE;

PAR M. J. PERSOZ.

Le tungstène, dont on doit la découverte à Scheele, a donné lieu à de nombreuses recherches qui, tout en enrichissant la science de faits nouveaux et intéressants, ont été cependant insuffisants pour établir d'une manière définitive l'histoire de ce corps; aussi n'est-il pas téméraire d'annoncer que, jusqu'à présent, il n'a pas été possible d'assigner au tungstène, non plus qu'au molybdène, son congénère, leur véritable place dans un de ces groupes de corps simples si bien caractérisés par MM. Gay-Lussac, Berzélius et Dumas.

Ayant eu l'occasion d'observer dans l'histoire chimique du tungstène certains faits en opposition avec ceux qui avaient été avancés par quelques chimistes, nous avons été naturellement conduit à répéter leurs expériences, afin d'apprécier jusqu'à quel point nos résultats respectifs pou-

vaient s'accorder, soit avec les faits exceptionnels que nous avions constatés, soit avec les principes fondamentaux de la science.

En ce qui a trait au sujet qui nous occupe, et sans reprendre ici les travaux de M. Margueritte, auquel on doit un des faits les plus remarquables de l'histoire des tungstates, nous avons à rappeler :

1° Les recherches de Laurent (1), d'après lesquelles il faudrait admettre l'existence d'au moins *cinq acides* fournis par l'union, en même proportion, de l'oxygène avec le tungstène, et ne différant que par le mode d'arrangement des particules qui suffirait pour déterminer le nombre d'équivalents d'eau ou de base avec lesquels ces divers acides se combinent.

Selon ce chimiste, on aurait à distinguer

l'acide tungstique.......	$WO^3 + HO$,
» paratungstique...	$W^4O^{12} + 2HO$,
» métatungstique...	$W^3O^9 + HO$,
» isotungstique	$W^2O^6 + HO$,
» polytungstique...	$W^6O^{18} + 3HO$.

Comprenant que ces formules ne peuvent s'appliquer directement aux sels qu'il a étudiés, Laurent admet, pour les paratungstates, la formule générale

$$12WO^3,\quad 5MO,\quad HO + 27Aq.$$

Il se trouve ainsi conduit à représenter les paratungstates doubles de la manière suivante :

$$13(12WO^3,\ 5KO,\ HO + 36Aq) + 7(12WO^3,\ 5.AmO,\ HO + 36Aq),$$

$$3(12WO^3,\ 5KO,\ HO + 48Aq) + 3(12WO^3,\ 5.NaO,\ HO + 48Aq) + 13(12WO^3,\ 5AmO,\ HO + 48Aq$$ (*loc. cit.*, p. 66).

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 54.

2° Le Mémoire de M. Riche, qui tend à prouver, contrairement à l'opinion de Laurent, qu'il n'existe que deux acides du tungstène, à savoir : l'acide tungstique et l'acide métatungstique.

Suivant ce chimiste, il y a trois tungstates d'ammoniaque qui « contiennent la même quantité d'acide tungs-
» tique et d'ammoniaque, et ne diffèrent que par la pro-
» portion d'eau de cristallisation. »

3° Les travaux des chimistes allemands, parmi lesquels il convient de citer spécialement ceux de Lotz et de Scheibler, qui viennent de recevoir une éclatante sanction dans l'important et consciencieux Mémoire de M. Marignac (1). Ce travail, digne d'éloge à tous égards, donne une juste idée de l'état actuel de la question.

M. Marignac admet avec Laurent l'existence des tungstates WO^3, MO, celle des *paratungstates* $12WO^3, 5MO$ et enfin celle des *métatungstates* $4WO^3 + MO$. Cette dernière formule n'a pas été proposée par Laurent, mais attribuée par M. Riche à un sel *prismatique* désigné par lui sous le nom de *métatungstate d'ammoniaque neutre*.

Comme on le voit, M. Marignac ne reconnaît point les acides *isotungstique* et *polytungstique* de Laurent, mais il maintient, parmi les combinaisons ammoniacales, des composés dont M. Riche repoussait l'existence.

A l'exception d'un petit nombre, tous les faits que renferme ce Mémoire peuvent être considérés comme acquis à la science. En est-il de même de l'interprétation qu'ils ont reçue ? Selon nous, elle ne tendrait à rien moins qu'à faire mettre en doute l'une des lois de la chimie les mieux établies, *celle des proportions définies*. En effet, tandis que tous les sels sont constitués de telle manière que l'oxygène de la base est à celui de l'acide comme

$$1 : 2,\ 3,\ 5 \text{ ou } 7,$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 5.

ou comme 2 : 3, 5, etc., il faudrait pour les tungstates admettre les rapports ci-après :

1 : 3
1 : 9
1 : 12
2 : 9
2 : 15
3 : 21
3 : 34
5 : 36

Mais ce n'est pas de ces rapports, d'ailleurs si surprenants et si opposés à tout ce que nous connaissons, que nous tirons nos seules objections contre les formules ci-dessus mentionnées.

A l'aide des données expérimentales que l'on possède, il est impossible de comprendre la filiation ou la génération des composés du tungstène en partant du corps simple pour arriver successivement aux combinaisons de l'ordre le plus élevé, et, dans l'état de nos connaissances, il est extrêmement difficile de s'expliquer cette propriété que l'acide tungstique et son isomère possèdent à un degré exceptionnel, de dissimuler à tel point les caractères statiques des bases avec lesquelles on les combine, qu'elles cessent d'être décelées par leurs réactifs les plus sensibles. En un mot, on retrouve dans cet acide, et surtout dans ses dérivés, toutes les propriétés qui distinguent les acides polybasiques, tels que les acides tartrique, citrique, malique, oxalique, arsénique, phosphorique et pyro-phosphorique.

Les travaux que nous poursuivons depuis plusieurs années nous avaient fourni en 1851 l'occasion de faire part à l'Académie, par l'organe de M. Dumas, de l'existence d'un acide soluble du tungstène. La connaissance de ce fait, qui semblait, au premier abord, devoir simplifier notre

tâche et nous conduire à une prompte et rigoureuse solution de la question des tungstates, ne fit, au contraire, qu'augmenter nos difficultés, et finalement nous amena à un résultat auquel nous étions très-loin de nous attendre, c'est que l'équivalent de l'acide tungstique, et par suite celui du tungstène, tels qu'ils sont admis par les chimistes, devaient être modifiés, puisque nous avions entre les mains des composés définis auxquels ne pouvait s'appliquer aucune des formules représentant les sels isolés jusqu'ici.

Tel est le point de départ des nouveaux travaux que nous avons entrepris en sous-œuvre. Les uns, dont nous ne ferons ici mention que pour mémoire, ont eu surtout en vue de découvrir quelques composés nouveaux du tungstène qui pussent nous servir de guide dans nos recherches. Quant aux autres travaux, ils ont eu pour but spécial de répondre, s'il était possible, aux questions suivantes que nous nous étions posées :

Comment peut-on extraire l'acide tungstique?

Quelle est sa composition?

Quels sont les *sels définis* qu'il peut engendrer et dont la constitution bien établie puisse servir de base à une discussion?

PRÉPARATION DE L'ACIDE TUNGSTIQUE.

Après avoir essayé bien des méthodes, nous nous sommes arrêté à la suivante : on attaque le minerai de tungstène, finement pulvérisé (1), par l'eau régale, ou mieux par l'acide chlorhydrique concentré, auquel on ajoute de temps en temps une certaine quantité d'acide nitrique, à l'effet de

(1) Le minerai sur lequel nous avons opéré est celui de Limoges, dont nous avons employé environ 70 kilogrammes; c'est notre ancien collègue et ami de la Faculté de Strasbourg, M. Fargeaud, qui nous l'avait procuré.

faire passer tout le fer à l'état de sel ferrique, et de prévenir l'action réductrice d'un sel ferreux sur l'acide tungstique mis en liberté. Lorsque le minerai est convenablement attaqué, on soumet le produit à l'évaporation sur un bain d'air chaud, de manière à le dessécher sans décomposer le chlorure ferrique, et à rendre la *silice insoluble*. On reprend par l'acide chlorhydrique dilué et bouillant, et lorsque l'on juge la masse parfaitement désagrégée, on délaye le tout avec de l'eau dans un grand vase qu'on abandonne au repos pour donner à l'acide tungstique impur le temps de se déposer (1). On décante la liqueur et l'on opère les lavages à l'eau distillée, soit par décantation, soit sur un filtre, jusqu'à ce que les matières salines solubles soient complétement enlevées.

Le dépôt demi-liquide, renfermant l'acide tungstique impur, est introduit dans de grands flacons bouchés à l'émeri (5 à 6 litres) pour y être mis en contact à froid avec cinq ou six fois son volume d'eau ammoniacale. On a soin d'agiter de temps en temps, et au besoin d'ajouter une certaine quantité d'ammoniaque concentrée pour dissoudre complétement l'acide tungstique. La dissolution de cet acide s'opère promptement, et la liqueur, d'abord assez transparente, ne tarde pas à se troubler; on l'abandonne au repos jusqu'à ce qu'elle se soit éclaircie; c'est alors qu'on la décante ou plutôt qu'on la filtre pour l'évaporer jusqu'au point où elle commence à cristalliser.

Quant à la partie insoluble dans l'ammoniaque, elle renferme encore du minerai; on la lave grossièrement, et on la traite comme il vient d'être dit.

La liqueur ammoniacale concentrée renferme tout l'acide

(1) Comme il est rare que le minerai se trouve attaqué du premier coup, nous séparons par plusieurs décantations l'acide tungstique brut du minerai non attaqué; ce dernier desséché et pulvérisé est traité de nouveau par l'eau régale.

tungstique, à des états variables qui dépendent uniquement de la marche de l'opération, laquelle peut être brusque ou ménagée, s'effectuer à une basse température ou à l'ébullition.

Quoi qu'il en soit, on divise cette liqueur en deux parties égales, dont l'une est conservée intacte, tandis que l'autre est traitée à chaud, dans une capsule de porcelaine, par un grand excès d'acide chlorhydrique pur; on maintient l'ébullition assez longtemps pour déterminer la précipitation complète de l'acide tungstique. Alors on étend d'eau et on recueille cet acide sur un filtre pour le laver avec soin, après quoi on l'ajoute à la portion de liqueur ammoniacale mise en réserve. On fait bouillir le mélange pendant plusieurs heures pour faciliter la séparation des sels doubles étrangers qui se déposent. Lorsque la liqueur est bien éclaircie et qu'elle ne précipite plus par les acides, on la décante, on l'étend de deux fois son volume d'eau et on y ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique concentré et pur qui ne doit produire aucun trouble. Si cependant il venait à se former un dépôt, il faudrait lui laisser le temps de s'accumuler au fond du vase afin de le séparer. La partie liquide acide et claire est alors chauffée dans des vases de verre, de porcelaine, et mieux encore de platine, le sel se décompose par la chaleur et abandonne un précipité d'un beau jaune d'or foncé. Ce précipité une fois bien formé et lavé avec soin se compose essentiellement d'acide tungstique hydraté, et parfois de tungstates acides, à bases alcalines, si l'on n'a pas pris toutes les précautions pour éviter leur présence.

L'acide tungstique, ainsi obtenu, est traité tantôt par l'ammoniaque, tantôt par le carbonate ammonique. Si, par une expérience préalable, faite sur une petite quantité de matière, on constate qu'il ne se dissout que partiellement à froid dans le carbonate ammonique, on traite le

tout par ce réactif, et l'on sépare avec soin la partie insoluble d'avec la liqueur. Si, au contraire, l'acide tungstique se dissout en totalité, circonstance qui exclut l'existence des sels acides à bases terreuse et ferrugineuse, on emploie directement l'ammoniaque pure. Dans le cas où l'on fait usage de carbonate ammonique, il faut avoir grand soin de s'assurer que ce sel est exempt de fer.

On évapore la nouvelle liqueur ammoniacale dans des vases de platine, afin d'éviter tout contact avec le vernis de la porcelaine; on arrive ainsi par une cristallisation ménagée à recueillir un sel d'une pureté assez parfaite pour qu'on puisse l'employer à des dosages. Calciné dans la moufle d'un fourneau de coupelle, soit seul, soit préalablement mélangé avec de l'oxyde mercurique pur, il donne de l'acide tungstique d'un beau jaune d'or foncé.

Nous avons soumis ce dernier acide à l'action réductrice de l'hydrogène dans une nacelle de biscuit, en nous entourant de toutes les précautions que nécessite une opération semblable, et nous avons toujours déterminé, par la perte en poids, la quantité d'oxygène qu'il renferme. Voici les résultats extrêmes auxquels nous sommes arrivé :

			Sur 100 parties.	
Ac. tungstique 1,7999	Tungstène	1,4274	Tungstène	79,305
	Oxygène..	0,3725	Oxygène..	20,695
Ac. tungstique 2,249	Tungstène	1,784	Tungstène	79,302
	Oxygène..	0,465	Oxygène..	20,698

Nous adoptons pour l'oxygène le nombre 20,7, qui se rapproche des résultats obtenus par M. Dumas.

Ce premier point établi, revenons au sel ammoniacal. Obtenu par une évaporation ménagée, il pourra être plus ou moins hydraté, mais après dessiccation il se présen-

tera toujours sensiblement avec la composition suivante :

Acide tungstique......	88,14
Ammoniaque.........	11,85

Ce sel est d'abord desséché à 120 degrés, puis introduit dans des tubes de verre d'environ 2 centimètres de diamètre et de 30 centimètres de longueur, qu'on remplit jusqu'aux trois quarts. Ces tubes sont chauffés dans un bain d'air à 250 degrés (1) et maintenus à cette température tant qu'il se dégage de l'ammoniaque, ce dont il est facile de s'assurer à l'aide d'un papier rouge de tournesol humecté d'eau. Lorsque tout dégagement d'ammoniaque a cessé, on retire les tubes de l'étuve et on les laisse refroidir; le produit qu'ils renferment est délayé dans l'eau. La solution franchement acide est décantée, puis soumise à l'évaporation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Dès que la liqueur est assez concentrée pour manifester une tendance à la cristallisation, on la transvase dans un matras ou dans une fiole de dimension telle, que, le liquide arrivant jusqu'au col du vase, il ne puisse se produire qu'une évaporation lente dans le vide. Grâce à cette disposition, il est possible d'obtenir de gros cristaux transparents, contenant des proportions d'eau déterminées, tandis que ceux qui résultent d'une cristallisation rapide ne tardent pas à devenir opaques à mesure qu'ils se forment ou dès qu'ils sont exposés au contact de l'air.

En opérant sur une certaine quantité de matière et en observant les précautions que nous venons d'indiquer, nous avons réussi à obtenir des octaèdres réguliers ayant jusqu'à 2 centimètres de côté. Quant à la blancheur des cristaux, elle ne correspond pas toujours aux soins que l'on a pris pour obtenir des produits bien purs; l'acide métatungs-

---

(1) On peut employer avec avantage l'appareil décrit par nous (*Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. I).

tique retient d'une manière si tenace les oxydes, qu'il n'est pas rare d'en obtenir présentant la teinte du sucre candi jaune. On ne doit attribuer ce fait qu'à la présence de quelques traces de corps étrangers inconnus. Il arrive aussi que les cristaux, parfaitement blancs dans l'origine, ne se colorent qu'à la longue. Tel est le cas des spécimens que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie et dont la préparation date de plusieurs années déjà.

Nos analyses ont porté sur des cristaux de 1 centimètre de côté dont la pureté offrait des garanties suffisantes (ils étaient parfaitement transparents, d'un blanc assez pur avec l'*aspect cireux*), et aussi sur des produits obtenus d'une manière plus directe. Les nombreux dosages que nous avons faits nous ont prouvé que ce composé contenait invariablement 82,6 d'acide tungstique et 17,4 d'eau et d'ammoniaque, cette base figurant toujours pour 5,5 à 5,6, c'est-à-dire environ un tiers de la perte qu'éprouve le sel calciné au contact de l'air. En rapprochant ces résultats de ceux que nous avait fournis l'analyse du sel bien défini décrit plus haut, et cherchant la relation qui devait unir ces deux composés, nous fûmes naturellement conduit à rechercher quel était, dans chacun d'eux, le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide.

En posant pour le premier de ces sels la proportion :

$$11,85:88,14::325 \text{ équiv. de l'oxyde ammonique}:x,$$

on a pour quatrième terme 2418, équivalent de l'acide tungstique.

Mais 0,207 exprimant le rapport de l'*oxygène* au *tungstène* dans 1 partie d'acide, $2418 \times 0,207 = 500,5$ représentera la quantité d'oxygène renfermée dans 2418 d'acide, et d'après cela l'oxygène de l'oxyde ammonique est à celui de l'acide dans le rapport de 1 : 5.

En procédant de la même manière pour le sel octaédri-

que et en établissant la relation

$$5,5 \text{ oxyde amm.} : 82,5 \text{ acide} :: 325 \text{ éq. d'oxyde amm.} : x,$$

on trouve pour valeur de x, 4875.

Or $4875 \times 0,207 = 1009$, qui est sensiblement égal à 500×2.

Ayant étudié de la même manière les différents sels engendrés par l'acide tungstique et constaté que sa quantité d'oxygène comparée à celle de la base était toujours 5 ou un de ses multiples, que d'un autre côté, dans les composés inférieurs à l'acide tungstique, on découvrait des rapports non moins simples 1 : 3 ou 2 : 6, nous fûmes forcé par l'évidence des faits d'assigner à l'acide tungstique un autre rang et de le rendre comparable par la formule, comme il l'est par les propriétés, aux acides antimonique, phosphorique, pyrophosphorique ; par suite, à considérer le tungstène comme un radical biatomique, et à représenter à ce nouveau point de vue tous les composés auxquels ce corps peut donner naissance. Il fallait avant tout déterminer l'équivalent du tungstène ou son double atome (Berzélius).

La composition de l'acide tungstique étant hors de discussion, il suffisait de poser la proportion

$$20,7 \text{ oxygène} : 79,3 \text{ tungstène} :: 500 : x; \quad x = 1915.$$

1915 représenterait donc cet équivalent : au lieu de ce nombre nous avons adopté celui de 1916 qui, d'après notre formule de l'acide tungstique WO^5, peut se déduire exactement des expériences que M. Dumas a publiées sur l'équivalent du tungstène qu'il a fixé à 92 ($H = 1$).

Composés oxydés du tungstène.

Jusqu'à présent les chimistes ont admis deux oxydes et, comme nous l'avons rappelé, au moins deux acides engendrés par l'union du tungstène avec l'oxygène. Voici de quelle manière nous interprétons la composition de ces différents corps.

Premier oxyde, découvert par Wœhler :

Formule ancienne........ WO^2,
Formule nouvelle........ $\overline{W}O^3$,

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
$\overline{W}$........	1916	86,46	86,50
O^3.......	300	13,53	13,69
	2216		

Deuxième oxyde, découvert par le même chimiste et étudié au point de vue de sa constitution par M. Malaguti qui le représente par W^2O^4 :

Formule ancienne (Wœhler).... WO^2+4WO^3,
Formule nouvelle............. $\overline{W}O^3+\overline{W}O^5=2\overline{W}O^4$.

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
$2\overline{W}$........	3832	82,729	82,56
O^8........	800	17,271	17,44
	4632		

Quant aux acides, il résulte pour nous, de toutes nos expériences, qu'ils se réduisent *à un seul* lequel aurait pour formule, non plus WO^3, mais $\overline{W}O^5$:

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
$\overline{W}$........	1916	79,305	79,30
O^5.......	500	20,695	20,70
	2416		

Cet acide peut dans certaines conditions, sous l'influence de la chaleur, éprouver dans son état moléculaire des modifications analogues à celles que subit l'acide phosphorique, mais plus frappantes encore. En effet, il se modifie par la chaleur au point que sa molécule se double et que sa capacité de saturation diminue de moitié. Il faut alors le

représenter par la formule $(W^2O^6)^2$, et, pour conserver d'anciens usages de nomenclature, le désigner sous le nom d'acide *métatungstique*.

Comme les acides phosphorique, pyrophosphorique et arsénique, les acides tungstique et métatungstique engendrent des sels *simples neutres et acides*, des sels doubles constitués soit par des *tungstates* ou des *métatungstates* exclusivement, soit par l'union d'un métatungstate avec un tungstate. C'est à des combinaisons de cette espèce qu'appartiennent tous les sels désignés par différents chimistes sous les noms de *tungstates neutres* de potasse et de soude, *bitungstate de soude*, *tritungstate d'ammoniaque*, *quadritungstate de soude*, *pentatungstate de potasse*, *hexatungstate d'ammoniaque*, *bitungstate double d'ammoniaque et de potasse*, *paratungstates et métatungstates simples et doubles*, etc.

Des deux sels qui ont servi à établir notre opinion, l'un est un tungstate double d'eau et d'ammoniaque (sel acide), dont la composition se représente par

$$WO^6,\ AmO,\ HO + 2Aq;$$

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
WO^6.....	2416	78,51	78,4
AmO....	325	10,55	10,5
3 Aq.....	336	10,94	11,0
	3077	100,00	99,9

l'autre est un métatungstate acide ayant pour formule

$$(WO^6)^2,\ AmO,\ HO + 5Aq.$$

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
$(WO^6)^2$..	4832	82,896	82,545
AmO....	325	5,575	5,672
6 Aq....	672	11,529	11,783
	5829	100,000	100,000

La difficulté de saisir le moment où ce sel contient la quantité exacte d'eau de composition qui lui conserve sa transparence rend le dosage de l'eau extrêmement délicat.

En faisant réagir à chaud 1 équivalent d'ammoniaque sur 2 équivalents de ce sel, on voit apparaître un sel double de la forme ci-après :

$$\left.\begin{matrix}(WO^3)^2AmO, HO \\ (WO^3)^2AmO, AmO\end{matrix}\right\} + nAq,$$

appartenant au groupe des paratungstates. Dans ce groupe, on distingue particulièrement les sels doubles où 1 équivalent d'une base se rencontre avec 2 équivalents d'une autre base. Des combinaisons du même ordre ayant lieu avec les tungstates, on comprendra sans peine la multitude de sels que peuvent former les acides tungstique et métatungstique avec l'ammoniaque, surtout si l'on ne perd pas de vue :

1° Que tous les sels ammoniacaux sans exception étant soumis à l'ébullition *deviennent acides*, et que le tungstate ammonique offre ce caractère à un haut degré;

2° Que sous l'influence d'une réaction acide et celle de la chaleur, l'acide tungstique est transformé en acide *métatungstique;*

3° Que les métatungstates possèdent particulièrement le pouvoir de former des sels doubles et de dissimuler plus ou moins les propriétés statiques des bases.

On s'explique donc ainsi comment deux corps d'une constitution si simple (l'ammoniaque et l'acide tungstique), étant introduits avec de l'eau dans une capsule de porcelaine et soumis à une ébullition prolongée et à des cristallisations successives, ont pu donner naissance, suivant les conditions où s'était placé tel ou tel chimiste, à de nombreuses variétés de sels dont on osait à peine préciser la composition.

Rien ne pouvait faire comprendre comment, dans le cu-

rieux *composé triple* de tungstène, de sodium et d'oxygène, découvert par Wœhler, la molécule du tungstène se doublait, tandis que celle du sodium y restait avec son volume ordinaire. Avec le nouvel équivalent, on s'explique qu'en soumettant $\text{₩}O^5NaO$ à l'action de l'hydrogène, la réduction s'arrête au moment où il reste $\text{₩}NaO^3$; mais si dans ce composé, qui a l'aspect métallique, on admet que le sodium se trouve encore à l'état oxyde, il faut de toute nécessité qu'il se produise durant cette réduction un oxyde inférieur à celui que nous connaissons, ayant pour formule $\text{₩}O^2$ s'unissant à NaO.

L'étude des composés non oxydés du tungstène montre également la nécessité de faire subir une modification à l'équivalent de ce corps.

Le soufre forme deux composés avec le tungstène : l'un est le sulfure tungstique, correspondant au sulfure antimonique, et l'autre le sulfide tungstique, correspondant au sulfide antimonique.

SULFURE..... { formule ancienne.... WS^2 ; formule nouvelle .... $\text{₩}S^3$

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
₩.....	1916	76,153	75,95
S^3.....	600	23,847	24,05
	2516		

SULFIDE..... { formule ancienne.... WS^3 ; formule nouvelle.... $\text{₩}S^5$

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
₩....	1916	65,39	65,63
S^5.....	1000	34,61	34,37
	2916		

Le chlore donne avec le tungstène naissance à plusieurs composés.

1er composé. *Chlorure* tungstique:	formule ancienne........	$W Cl^2$
	formule nouvelle........	$\bar{W}\bar{C}l^3$

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
$\bar{W}$........	1916	59,09	58,7
$\bar{C}l^3$.......	1327	40,91	41,2
	3243		

2e composé. *Chloride* tungstique:	formule ancienne........	$W Cl^3$
	formule nouvelle........	$\bar{W}\bar{C}l^5$

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
$\bar{W}$........	1916	46,4	46,59
$\bar{C}l^5$.......	2213	53,6	53,40

Outre ces deux combinaisons chlorées il y aurait, d'après M. Malaguti, un chloride correspondant à l'oxyde bleu, dont la formule serait

D'après M. Malaguti...... $W^2 Cl^5$

D'après nous............. $\bar{W}\bar{C}l^3 + \bar{W}\bar{C}l^5 = 2\bar{W}\bar{C}l^4$

		Composition sur 100.	
		Calcul.	Expérience.
$\bar{W}^2$.......	3832	51,81	51,61
$\bar{C}l^8$.......	3540	48,19	48,30

M. Malaguti avait fait ressortir la relation qui existe entre les composés oxygénés et chlorés du tungstène. Cette dernière est vraiment frappante.

Enfin, il existe divers composés dans lesquels on trouve le tungstène uni au chlore et à l'oxygène et qu'on a tous désignés par le nom d'*oxychlorures*. A cette occasion nous dirons en passant que nous n'admettons pas la constitu-

tion des oxychlorures telle qu'on la considère en général; par exemple, on a pu dire que si l'acide phosphoreux, par la fixation de 2 équivalents d'oxygène, se transformait en acide phosphorique, il était tout naturel de penser que le *chloride phosphoreux* ($\mathrm{PCl^3}$) qui lui correspond pourrait se comporter de la même manière et donner le composé $\mathrm{PCl^3 + O^2}$. Mais quelque séduisante que paraisse cette théorie, on ne peut la conserver, ainsi que nous le démontrerons dans une autre occasion. Contentons-nous aujourd'hui de signaler un fait à l'appui de ce que nous avançons. Lorsqu'on mélange *l'acide phosphorique anhydre* avec le *chloride phosphorique* dans un certain rapport et avec précaution, il y a combinaison immédiate et formation d'un composé liquide entièrement volatil et parfaitement identique par *toutes ses propriétés* avec le corps connu et décrit sous le nom d'*oxychlorure de phosphore*.

Contrairement à cette manière de voir, nous représenterons les composés qui nous occupent actuellement comme des combinaisons en proportions variables, mais définies, d'*acide* et de *chloride* tungstiques.

M. Riche, qui a fait une étude particulière de ces composés, assigne à l'un (celui qui fond à 199 degrés et qui se volatilise à une température très-voisine) la formule $\mathrm{WCl^2O}$. Ce serait du chloride tungstique $\mathrm{WCl^3}$ dans lequel 1 équivalent de chlore serait remplacé par 1 équivalent d'oxygène.

Formule ancienne....... $\mathrm{WCl^2O}$,
Formule nouvelle....... $\mathrm{2WCl^5 + WO^6}$.

			Composition sur 100.	
			Calcul.	Expérience.
$\mathrm{WO^6}$.....	2416	W......	53,85	53,83
$\mathrm{2WCl^5}$...	8258	Cl......	41,46	41,75
		O.......	4,14	4,32
	10674			

Le second (le chlorure jaune fondant à environ 260 degrés), représenté par WO^2Cl, serait de l'acide tungstique WO^3 dans lequel 1 équivalent O se trouve remplacé par Cl. Ce corps prend naissance par l'action directe du chlore sur l'acide tungstique.

Formule ancienne........... WO^2Cl,
Formule nouvelle............ $2WO^5 + WCl^5$.

			Composition sur 100.	
			Calcul.	Expérience.
$2WO^5$.....	4832	W....	64,10	63,29
WCl^5.....	4129	Cl....	24,90	25,12
		O.....	11,00	11,50
	8961			

Dans l'hypothèse que les faits sur lesquels nous venons de nous appuyer pourraient laisser subsister encore quelques doutes, nous allons procéder à un examen rapide de quelques-uns des travaux publiés jusqu'ici sur le tungstène.

M. Margueritte s'est borné à donner des formules, par conséquent on ne peut discuter les expériences qu'il a faites. Toujours est-il qu'il a parfaitement défini les métatungstates, qu'il a désignés sous le nom de tritungstates $3WO^3 + MO$. C'est la même formule qui a été affectée plus tard par Laurent aux métatungstates.

M. Riche, qui a publié sur le tungstène un travail très-étendu et très-consciencieux, a donné plusieurs analyses des sels ammoniacaux. Chose singulière et qui prouve d'ailleurs la précision avec laquelle l'expérimentateur a opéré, ses *résultats* sont souvent parfaitement d'accord avec les formules que nous proposons aujourd'hui, tandis qu'ils s'éloignent parfois d'une manière très-notable des formules qu'il avait admises lui-même; en effet, la quantité d'azote fournie par ses expériences dépasse, dans certains cas, de $\frac{1}{10}$ et même de $\frac{1}{6}$ celle de la théorie qu'il avait adoptée.

M. Scheibler, qui s'est livré à un travail très-important

sur les composés tungstiques, a particulièrement étudié le paratungstate sodique afin d'apprécier les méthodes d'analyse auxquelles il avait recours. Examinons les deux résultats extrêmes de ses expériences sur ce sel. Il a obtenu :

Dans un cas, pour..... { 8,54 NaO
77,20 acide tungstique WO^3

Dans un autre, pour... { 8,21 NaO
78,03 WO^3

Or, posons les proportions suivantes :

$$8{,}54 : 77{,}20 :: 780\,(2NaO) : x \qquad x = 7074$$
$$8{,}21 : 78{,}03 :: 780\,(2NaO) : y \qquad y = 7413$$
$$14487$$

Les nombres ainsi obtenus ne rentrent pour nous dans aucune formule, mais il en est autrement si nous prenons leur moyenne arithmétique, qui est de 7243. Ce nombre doit représenter, d'après nous, 3 équivalents d'acide tungstique; et, en effet,

$$3WO^3 = 3 \times 2416 = 7248.$$

Ainsi, dans ce sel analysé tant de fois par M. Scheibler, les rapports de l'oxygène de la base à celui de l'acide ne sont point

5 : 36 (Marignac et Laurent),
3 : 21 (Scheibler et Lotz),

mais

2 : 15,

et, en tenant compte de l'eau de constitution,

3 : 15 ou 1 : 5,

ainsi que cela ressortira mieux encore de la comparaison des formules et des *analyses*.

Formule adoptée par M. Marignac :

$$12\,WO^3,\ 5\,NaO,\ 28\,Aq.$$

Formule nouvelle :

$$3\,WO^3,\ 2\,NaO,\ 2\,HO,\ 10\,Aq.$$

		Composition sur 100 parties.			
		Calcul.	Marignac.	Scheibler.	Persoz.
$3\,WO^3$....	7248	77,336	77,48	77,325	77,42
$2\,NaO$....	780	8,322	8,54	8,632	8,57
$12\,Aq$.....	1344	14,342	13,96	14,043	14,01
	9372				

Cette formule brute peut recevoir bien des interprétations; mais, suivant nous, ce composé résulterait de l'union de 1 équivalent de métatungstate avec 1 équivalent de tungstate acide

$$\left.\begin{array}{r}(WO^3)^2NaO,\ HO\\ WO^3NaO,\ HO\end{array}\right\}+10\,Aq.$$

Il y aurait ici 2 équivalents d'eau complémentaire (suivant l'expression de M. Graham) de 2 équivalents de soude. Par conséquent 10 équivalents d'eau de cristallisation seraient susceptibles d'être éliminés à une température de 100 à 120 degrés.

Théoriquement la perte que doit éprouver ce sel ainsi chauffé doit être de 10,75 pour 100.

Expérimentalement, à 120 degrés, elle est égale à 10,68 pour 100.

Il est encore un sel qui a été, de la part de M. Marignac, le sujet d'une étude particulière; il se forme toujours lorsqu'on traite par l'eau bouillante le paratungstate d'ammoniaque. Ce composé, auquel il donne le nom de *tungstate d'ammoniaque acide pentagonal*, et qu'il représente par la formule

$$5,\ WO^3\ 2\,AmO+5\,Aq,$$

devient pour nous, sans changements appréciables dans les nombres,

$$3WO^5,\ 2AmO + 5Aq.$$

En effet, si nous développons ces formules, nous trouvons

	ÉQUIVALENTS d'après la formule Marignac.	ÉQUIVALENTS d'après la formule Persoz.	SUR 100 PARTIES. Marignac.	SUR 100 PARTIES. Persoz.
$5WO^3 = 5 \times 1450$....	7250		85,60	
$3WO^5 = 3 \times 2416$....		7248		85,66
$2AmO = 2 \times 325$....	650	650	7,73	7,68
$5Aq = 5 \times 112,5$..	562	562	6,67	6,66
	8462	8460	100,00	100,00

Dans ses calculs, M. Marignac prend $H = 1$, et nous $O = 100$.

Nous avons donc dû transformer ses résultats pour les rendre comparables aux nôtres.

L'étude des sels complexes, que vient de faire connaître M. Marignac est un puissant argument en faveur du nouveau point de vue sous lequel nous envisageons les composés tungstiques; toutefois il est à remarquer que dans les composés silico-tungstiques il faut adopter la formule SiO^3 pour l'acide silicique, et non pas SiO^2.

Des faits d'un autre ordre et d'un caractère tout à fait général, dont nous aurons l'honneur d'entretenir plus tard l'Académie, donnent une sanction bien autrement puissante aux conclusions que nous formulons aujourd'hui.

Nous aurions désiré, avant de livrer ce travail à la publicité, éclaircir quelques particularités touchant les sulfo-

tungstates et certains tungstates neutres, mais l'apparition du dernier Mémoire de M. Marignac nous a engagé à ne pas différer davantage à relater nos expériences, notre nouvelle manière d'envisager les composés du tungstène pouvant être utile à ce savant chimiste dans les nouvelles recherches qu'il nous annonce.

D'autre part, il eût été bien intéressant pour nous de pouvoir décider par des expériences multipliées si les analogies du molybdène et du tungstène se conservaient, comme précédemment, avec le nouvel équivalent que nous avions adopté, et quelles seraient les modifications à introduire dans celui du molybdène.

Faute d'une quantité suffisante de matière première, nous avons dû laisser notre étude sur le molybdène dans un état trop peu avancé pour en faire figurer ici les résultats. Aujourd'hui nous nous bornons à formuler les conclusions suivantes qui découlent de nos expériences :

1° Le tungstène, d'après la constitution et les propriétés de ses composés oxygénés, appartient au groupe des radicaux biatomiques, l'arsenic, l'antimoine et le phosphore.

2° Son équivalent ($O = 100$), déduit de nombreuses expériences, est

$$1916 = W.$$

3° Le tungstène forme deux composés oxydés :

(*a*) Un oxyde...... WO^3, oxyde tungstique,

(*b*) Un acide...... WO^5, acide tungstique.

4° Par leur union, ces deux composés peuvent engendrer un troisième oxyde (du genre oxydes salins de Dumas) qui correspond à la formule

$$WO^3 + WO^5 = 2WO^4.$$

5° L'acide tungstique est polybasique, ses sels simples

ou doubles se représentent par les formules générales

$$WO^5, MOHO + n\,Aq,$$
$$WO^5, MOMO + n\,Aq.$$

6° L'acide tungstique peut, à la manière de ses congénères, les acides phosphorique et antimonique, se modifier physiquement par la chaleur, au point que sa capacité de saturation se trouve réduite de moitié; on peut donc dire qu'il donne naissance à un nouvel acide, l'acide *métatungstique*, dont l'existence dépend d'ailleurs de conditions bien déterminées. La formule de cet acide est

$$(WO^5)^2 \quad \text{ou} \quad W^2O^{10}.$$

7° Les métatungstates simples se représentent par la formule

$$(WO^5)^2 MO, HO + Aq.$$

Ils forment facilement des sels doubles en se combinant,

(*a*) Soit entre eux :

$$\left.\begin{array}{r}(WO^5)^2 MO, HO\\(WO^5)^2 MO, MO\end{array}\right\} + Aq,$$

(*b*) Soit avec des tungstates simples :

$$\left.\begin{array}{r}(WO^5)^2 MO, HO\\WO^5 MO, HO\end{array}\right\} + Aq.$$

(C'est dans ces formules que rentrent les paratungstates et certains tungstates acides.)

8° Le soufre, le chlore, le brome se combinent avec le tungstène en produisant des composés qui correspondent exactement aux oxydes et acides formés avec l'oxygène.

9° Le tungstène, pas plus que le phosphore, n'engendre d'*oxychlorure*. Les composés que l'on a ainsi désignés sont des combinaisons en proportions définies, mais variables, d'*acide anhydre* avec le *chloride* correspondant.

LES CORPS DIVERS DEVIENNENT-ILS LUMINEUX A MÊME TEMPÉRATURE?

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE (1).

On pourrait croire que la solution de cette question est du ressort exclusif de l'expérience. Il n'en est rien. Je me propose de montrer, dans ce qui va suivre, que la réponse est donnée d'une manière sûre par une série de déductions exclusivement théoriques.

EXAMEN DE LA QUESTION : *Un même rayonnement calorifique commence-t-il à être émis par les corps divers à même température?*

Cette question a déjà été résolue affirmativement par M. Kirchhoff (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXII, p. 178 et 179). Je vais la reprendre sous une forme légèrement différente.

1° Comme je l'ai développé dans un Mémoire inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 5, le rayonnement d'un élément noir N à une température t quelconque, placé dans une enceinte noire à même température, peut être donné par ft, ft étant une somme de fonctions $f_1 t, f_2 t, \ldots, f_n t$, qui représentent : la première, $f_1 t$, l'intensité à t degrés du rayonnement dont la longueur d'onde est λ_1, $f_n t$ celle du rayonnement dont la longueur d'onde est λ_n. Je supposerai de plus ici que le rayon dont la longueur d'onde est λ_1 a pris naissance à la température x', celui dont la longueur d'onde est λ_m à la température $x^{(m)} \ldots$, de sorte que $f_1 t$ sera nulle pour $\left\{ \begin{matrix} t < x' \\ = x' \end{matrix} \right.$ et sera positive pour $t > x'$; de même, $f_m t$ sera

---

(1) Cette Note a été présentée à l'Institut le 21 décembre 1863. M. de la Provostaye est mort le 28 du même mois.

nulle pour $\begin{cases} t < x^{(m)} \\ t = x^{(m)} \end{cases}$ et sera positive pour $t > x^{(m)}$, et ainsi de suite.

Les valeurs de x', x'', $x^{(m)}$,..., n'étant pas définies à l'avance, elles peuvent être égales ou différentes, ce qui signifie, en langage ordinaire, qu'on ne décide point *à priori*, parce qu'on l'ignore, si, dans une enceinte noire, tous les rayonnements prennent naissance à une même température, ou bien si chacun naît à une température particulière.

2° Dans une enceinte noire on peut, sans troubler l'équilibre, remplacer successivement chaque élément par un autre élément ω à même température, doué de pouvoir réflecteur régulier. Je supposerai, pour fixer les idées, que cet élément est en *or*.

J'ai démontré que la chaleur envoyée à chaque instant, soit par réflexion, soit par émission, de ω vers un élément noir quelconque ω', est égale à celle qu'il en reçoit dans le même temps. J'ai aussi montré que cette égalité devait être non-seulement quantitative, mais qualitative, que les deux faisceaux allant l'un de ω à ω', l'autre de ω' à ω, devaient avoir la même composition.

La chaleur envoyée de ω' à ω est

$$(1) \qquad f_1 t + f_2 t + \ldots + f_n t.$$

Celle qui, venant aussi d'un élément noir, se réfléchit sur ω vers ω', est

$$(2) \qquad \varphi_1 f_1 t + \varphi_2 f_2 t + \ldots + \varphi_n f_n t,$$

en désignant par φ_1 le pouvoir réflecteur de l'or pour les rayons de longueur d'onde λ_1, par φ_2 le pouvoir réflecteur pour les rayons de longueur d'onde λ_2, ...

En réunissant à (2) la chaleur émise par l'or de ω vers ω', on doit, pour que l'équilibre existe, retrouver (1). Donc

l'or émet

(3) $(1-\varphi_1)f_1 t + (1-\varphi_2)f_2 t + \ldots + (1-\varphi_n)f_n t.$

Tant que, pour l'une quelconque des fonctions $f_m t$ de la première série (1), la température sera $\leqq x^{(m)}$, c'est-à-dire tant que $f_m t$ sera nulle, évidemment $f_m t$ sera nulle aussi dans la série (2), qui ne diffère de la première qu'en ce que chacun des termes de celle-ci a été multiplié par une fraction, et par suite devra l'être dans la série (3). Inversement, dès que la température sera $> x^{(m)}$, dès que $f_m t$ prendra une valeur aussi petite qu'on voudra dans la série (1), elle prendra cette même valeur dans (2), et conséquemment dans (3).

La série (1) représente l'émission d'un corps noir;

La série (3) celle d'un corps arbitrairement choisi, doué d'un pouvoir réflecteur régulier.

D'autre part, $f_m t$ représente un rayonnement calorifique quelconque. Donc les corps divers commencent à émettre un même rayonnement à une même température; mais l'intensité de ce rayonnement, différente pour chacun d'eux, est dès l'origine et demeure proportionnelle aux pouvoirs absorbants ou émissifs 1, $(1-\varphi_m), \ldots$, des corps considérés, pour l'espèce de rayons définie par la longueur d'onde λ_m.

Il se présente ici deux nouvelles questions.

Première question.—Pour que le rayonnement d'un corps noir $f_m t$ soit appréciable par nos appareils thermoscopiques, suffit-il que t surpasse $x^{(m)}$ d'une quantité très-petite? On l'ignore absolument. Il est évident que la température t doit être $x^{(m)} + \delta^{(m)}$, $\delta^{(m)}$ désignant une quantité tout à fait inconnue, variable d'un appareil à l'autre et très-probablement fort notable. Notre œil est un appareil bien plus parfait que les thermoscopes. Il n'en est pas moins certain qu'un des rayons que nous appelons *lumineux* doit, pour l'ébranler, en d'autres termes doit, *pour être vu*, atteindre une

certaine intensité déterminée. On ne doit donc point dire que les rayons *rouges*, par exemple, commencent à être vus au moment où ils commencent à être émis. La visibilité suppose une certaine intensité, et le nombre des vibrations seul ne suffit pas pour la produire.

Deuxième question. — Lorsque le corps noir qui émet le rayon de longueur d'onde λ_m atteint l'intensité exactement suffisante $f_m t$ pour agir d'une manière appréciable, soit sur un thermoscope, soit sur l'œil, le rayonnement de nature identique, mais plus faible, du corps dont le pouvoir émissif est $(1 - \varphi_m)$, t ayant la même valeur que pour le corps noir, peut-il être encore sensible aux mêmes appareils? Évidemment non. Pour que l'action reparaisse, il faut que le second corps atteigne une température $t' > t$, telle que $(1 - \varphi_m) f_m t' = f_m t$.

Ainsi, nous arrivons par le raisonnement à quatre conséquences parfaitement assurées :

1° Tous les corps, noirs ou doués de pouvoir réflecteur régulier, commencent à émettre un même rayonnement calorifique ou lumineux à une même température.

2° Les quantités émises à une même température par des corps divers sont proportionnelles à leurs pouvoirs émissifs ou absorbants pour ce rayonnement particulier.

3° Il ne s'ensuit aucunement que ces rayonnements commencent à être sensibles aux thermoscopes ou à l'œil, à une température très-voisine de celle à laquelle ils prennent naissance.

4° Il ne s'ensuit pas davantage que les rayonnements de même espèce, émis par deux corps de pouvoirs absorbants ou émissifs divers, deviennent appréciables à même température; c'est le contraire qui doit avoir lieu.

L'expérience avait déjà établi cette dernière conséquence pour M. P. Desains et moi. Lorsque nous démontrâmes, en 1854 (*Comptes rendus de l'Académie*, t. XXXVIII, p. 977), que les corps divers sont inégalement lumineux à

même température, il nous fut impossible de ne pas remarquer, quoique nous ne l'ayons pas imprimé alors, qu'au moment où la portion noircie de la lame d'or commençait à être vue très-distinctement, la partie métallique demeurait complétement obscure. Nous avons revu le même fait il y a quelques mois, en employant des lames semblables et suivant la même marche indiquée en détail dans le *Compte rendu* de la séance du 12 octobre 1863. Lors donc qu'on demande si les corps divers progressivement échauffés deviennent *visibles* à même température, je crois qu'il faut, sans hésiter, répondre négativement. La substitution du mot *lumineux* au mot *visible*, n'altérant pas le sens, ne changerait pas la réponse.

RÉPONSE A LA NOTE DE M. DE LA PROVOSTAYE

insérée dans le numéro de décembre 1863 des *Annales de Chimie et de Physique;*

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

M. de la Provostaye a publié dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (séance du 12 octobre 1863) une Note ayant pour titre : « Les corps divers portés à l'incandescence sont-ils également lumineux à même température? » dans laquelle il discute quelques-unes des conclusions auxquelles j'ai été conduit en étudiant l'irradiation des corps incandescents (1), conclusions qui seraient en désaccord avec les résultats qu'il avait obtenus antérieurement (2). J'ai déjà répondu à cette Note, dans la séance du 26 octobre 1863 (3), en montrant que les critiques de M. de la Provostaye n'étaient pas fondées; il me sera de

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVIII, p. 49.
(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXXVIII.
(3) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LVII, p. 681.

nouveau facile de montrer ici que mes conclusions sont exactes.

D'abord, en ce qui concerne le procédé dont M. de la Provostaye s'est servi conjointement avec M. P. Desains pour comparer entre eux les pouvoirs émissifs lumineux de différents corps, il est évident, comme je l'ai déjà dit, qu'il ne peut conduire directement au but désiré. En effet, ce procédé consiste à faire usage d'une petite lame de platine recouverte d'un côté d'oxyde de cuivre, et de l'autre restant à nu, et à l'échauffer par un courant électrique. Mais le platine et l'oxyde de cuivre ayant des pouvoirs émissifs différents, le refroidissement dans l'air est bien inégal, et comme l'équilibre calorifique n'est établi que lorsque le courant donne à chaque instant la même quantité de chaleur que celle qui est perdue par le corps par rayonnement et par le contact de l'air, les différents points de la lame de platine et de l'oxyde ne doivent pas être au même instant à la même température.

M. de la Provostaye suppose alors qu'en mettant alternativement de chaque côté de la lame de l'oxyde de cuivre, l'épaisseur est la même sur toute l'étendue de la lame échauffée par le courant, et que dès lors les deux faces doivent avoir la même température. Or, même avec cette précaution, l'épaisseur du platine et de l'oxyde n'est pas à négliger, et rien ne prouve que, par le fait seul de l'inégal refroidissement, les deux faces soient dans le même état calorifique. D'un autre côté, l'oxyde de cuivre lui-même une fois échauffé, étant placé sur le conducteur en platine, peut conduire une portion de l'électricité qui traverse le circuit, comme la plupart des oxydes métalliques le font eux-mêmes, et sa résistance à la conductibilité électrique étant très-grande, son échauffement, par ce fait seul, peut être proportionnellement plus grand que celui du platine, pour la même quantité d'électricité transmise. De là une complication très-grande quant à la répartition de la cha-

leur dans toute l'étendue de la lame de platine inégalement recouverte d'oxyde de cuivre et qui donne passage au courant électrique. Ainsi les expériences faites par cette méthode ne permettent pas de conclure que les corps solides divers commencent à devenir lumineux à partir de limites différentes de température.

Actuellement arrivons aux deux principaux points discutés par M. de la Provostaye :

1° Les différents corps portés à l'incandescence sont-ils également lumineux à la même température?

2° Tous ces corps commencent-ils à devenir visibles à partir de la même limite de température?

En ce qui concerne le premier point, M. de la Provostaye m'a fait dire que tous les corps avaient le même pouvoir émissif d'irradiation, ce qui est contraire à ce que j'ai dit dans mon travail, comme je l'ai expliqué au commencement du Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 50); en outre, dans la 5e conclusion (p. 141) j'ai résumé cette conséquence déjà admise de l'inégalité des pouvoirs émissifs lumineux à température égale; j'ai seulement dit que, dans les conditions de mes expériences et au milieu d'une enceinte dont tous les points sont également échauffés, quelques corps opaques, comme le charbon, l'asbeste, le platine, la magnésie, etc., avaient présenté sensiblement la même intensité lumineuse par irradiation; mais d'autres corps, comme le fer, le cuivre oxydé, etc., ont donné des résultats moindres.

M. de la Provostaye a paru ne faire attention qu'au platine dont le pouvoir émissif pour la chaleur, à basse température, par rapport au noir de fumée est suivant lui de 0,11, et qui donnerait, d'après mes expériences à 800 ou 1000 degrés, la même intensité lumineuse que le charbon ou la magnésie. Mais rien ne prouve que le pouvoir émissif du platine reste le même aux hautes comme aux basses températures; d'un autre côté, on sait depuis longtemps que le

platine a un très-grand pouvoir d'irradiation, et qui est tel, qu'un fil de ce métal placé dans un jet de gaz hydrogène enflammé devient éblouissant. Ensuite on doit remarquer que, lorsque le platine en lame ou en fil est porté dans un tube en porcelaine à une très-haute température, quand même ce métal est poli avant l'expérience, sa surface devient rapidement mate et cesse d'être réfléchissante; c'est donc au platine mat ou n'ayant plus de pouvoir réflecteur régulier que se rapporte ce que j'ai dit au sujet de l'irradiation. Cette action de la température sur le platine est telle, qu'un miroir en platine bien poli, introduit dans une moufle entre 1100 et 1200 degrés, s'est terni rapidement pour arriver au bout de quelque temps à présenter l'aspect mat des petits fils et des lames qui ont subi l'action de la chaleur.

Pour prouver encore que le platine, dans cet état, se trouve dans les mêmes conditions de pouvoir d'irradiation que l'enceinte en porcelaine ou en terre, j'ai placé dernièrement à côté l'un de l'autre et parallèlement dans un gros tube en porcelaine traversant un fourneau, deux tubes plus petits, l'un en porcelaine, l'autre en platine. Au milieu du tube en porcelaine j'ai mis un fragment de kaolin; au milieu du tube en platine j'ai placé une lame de platine, puis les deux tubes ont été portés simultanément à la température rouge-blanc. On voit que, dans ce cas, le kaolin est échauffé au milieu d'une enceinte en porcelaine, et le platine au milieu d'une enceinte en platine. Les deux corps pouvaient être vus simultanément ou successivement par l'observateur. Au rouge blanc je n'ai pu constater, avec le photomètre, que des différences insignifiantes entre les intensités des rayons rouges émis; je dis insignifiantes, car elles ont été tantôt en plus, tantôt en moins, d'un côté ou de l'autre, à même température bien entendu, et cela de nombres qui rentrent dans les limites d'erreurs que l'on peut commettre, n'atteignant pas 1 ou 2 pour 100 de l'intensité observée. Il en a été de même en plaçant successi-

vement la lame de platine dans le tube en porcelaine, et le kaolin dans le tube en platine.

D'un autre côté, comme je l'ai déjà dit, le couple thermo-électrique platine-palladium, porté à l'incandescence, soit au milieu d'un tube en terre ou en porcelaine, soit dans la flamme d'un chalumeau à gaz, à égalité d'indication rhéométrique, avait donné sensiblement la même intensité lumineuse. M. de la Provostaye, à la fin de sa Note, fait bien quelques objections sur cette expérience; mais puisqu'il veut bien lui-même ne pas attacher d'importance à ces objections, je n'ai pas besoin de les réfuter, ce qui serait facile d'ailleurs, et cette expérience démonstrative demeure avec toute sa simplicité.

C'est en se fondant sur ces faits que j'ai été conduit à conclure que les corps tels que le platine, l'asbeste, le charbon, la magnésie, avaient sensiblement le même pouvoir d'irradiation à température égale, conséquence que je maintiens dans toute son intégrité, en substituant, si l'on veut, la dénomination de platine dépoli à celle de platine ordinaire.

Le second point traité par M. de la Provostaye est que tous les corps ne deviennent pas lumineux à partir de la même limite de température. Il dit bien que tous les corps peuvent commencer à émettre des rayons d'une longueur d'onde déterminée à une température fixe, la même pour chacun d'eux, mais avec une intensité qui, étant différente, ne doit pas les rendre visibles au même instant. Cela peut être vrai si l'on compare, par exemple, les gaz avec les corps solides; mais quand il s'agit des corps solides opaques comparés entre eux, tels que ceux qui ont été cités plus haut, ainsi que les métaux, il est facile de voir que les différences dues à cette cause ne peuvent être appréciables expérimentalement. En effet, d'abord la différence entre leur pouvoir émissif d'irradiation n'est pas bien grande, même si l'on compare le platine avec l'oxyde de cuivre et l'oxyde de fer;

mais d'un autre côté, d'après les expériences que j'ai faites, si l'on cherche, à partir de la limite de température T à laquelle les corps commencent à émettre des rayons perceptibles à l'organe de la vision, quelles sont les intensités lumineuses à T + 1° et à T + 2°, on trouve que ces intensités sont sensiblement comme 1 : 2, c'est-à-dire que, près de la limite dont il est question, une simple différence de 1 degré dans la température d'un même corps fait un peu plus que de doubler l'intensité de la lumière émise. On sait également que l'œil peut saisir des différences entre les intensités lumineuses de deux corps voisins quand cette différence est de $\frac{1}{60}$, et même on peut aller plus loin quand il s'agit de lumières très-peu intenses; or, comme dans les températures élevées on ne peut être certain de la température à un degré près, on voit que les corps solides opaques comparés entre eux doivent devenir sensiblement visibles à partir de la même limite, et à plus forte raison ceux qui ont servi à mes recherches expérimentales. Du reste, je répéterai en terminant, et je ne saurais trop insister sur ce point, que, dans mon travail, je n'ai pas eu pour but de déterminer les rapports entre les pouvoirs émissifs des corps pour la lumière, mais bien de rechercher quelle est, pour un même corps, la loi d'émission de la lumière quand la température change, et que d'après cette loi j'ai pu arriver à indiquer les limites des températures les plus élevées que l'on puisse produire.

Contrairement à l'opinion de M. de la Provostaye, d'après ce qui précède, je maintiens les conséquences indiquées et expliquées plus haut, savoir : 1° que le procédé expérimental cité par M. de la Provostaye est compliqué d'actions secondaires qui ne permettent pas de comparer les intensités de la lumière émise par les corps à température égale ; 2° que les substances que j'ai citées ont bien, à température égale, sensiblement le même pouvoir d'irradiation; 3° que ces corps deviennent sensiblement visibles à

partir de la même limite de température; et 4° que mes expériences ont été interprétées par moi comme elles devaient l'être.

Cette réponse s'applique également à la nouvelle Note qui se trouve insérée dans ce numéro, avant celle-ci, et qui est relative aux mêmes questions.

NOTE SUR QUELQUES MÉTAMORPHOSES DE L'ACIDE OXALIQUE;

PAR M. A.-H. CHURCH.

Extrait par M. Wurtz (1).

Sous l'influence de l'hydrogène naissant l'acide oxalique peut être converti en acide glyoxylique

$$\underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + H^2 = \underbrace{C^2H^4O^4}_{\text{Acide glyoxylique.}}.$$

Le meilleur procédé pour réaliser cette transformation consiste à faire réagir le zinc et l'acide sulfurique sur l'oxalate de zinc. On place une quantité notable de ce dernier sel dans un matras avec quelques morceaux de zinc; on couvre le mélange avec de l'eau et l'on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu. On ajoute ensuite un lait de chaux en léger excès, on étend le tout d'une grande quantité d'eau, on chauffe et, après avoir filtré, on enlève l'excès de chaux par l'acide carbonique. On chauffe de nouveau, puis on filtre. Par le refroidissement le liquide filtré a laissé déposer une certaine quantité de glyoxylate de calcium en aiguilles fines. Ce sel exige pour se dissoudre environ 160 parties d'eau froide. Sa composition est $C^2HCaO^3.H^2O$. L'acide que renferme ce sel de chaux est identique avec l'acide gly-

(1) *Journal of the Chemical Society*, septembre 1863, 2e série, t. I, p. 301.

oxylique de M. Debus (1). On obtient une plus grande quantité de ce produit, dans la réaction qui vient d'être décrite, en évitant l'emploi de la chaux et en extrayant l'acide glyoxylique directement, à l'aide de l'éther, de la solution concentrée et acidifiée des sels de zinc. La solution éthérée sirupeuse est traitée par le carbonate de chaux, et les sels de chaux ainsi obtenus sont séparés par la méthode de M. Debus.

Lorsqu'on a ajouté de l'eau de chaux à la solution du glyoxylate, il s'est précipité une poudre blanche renfermant

$$C^2Ca^2O^3,$$

et qui s'est dédoublée par l'ébullition en oxalate et en glycolate.

$$\underbrace{2C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}} + H^2O = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^2H^4O^3}_{\text{Acide glycolique.}}$$

La transformation de l'acide oxalique en acide glycolique a été effectuée récemment par M. Schulze (2), qui a décrit, sous le nom d'acide *oxonique*, un des produits formés par l'action du zinc et de l'acide sulfurique sur l'acide oxalique. Il est probable que dans cette réaction il s'est formé de l'acide glyoxylique, qui a été détruit par le traitement que l'auteur a fait subir au produit de la réaction et qui consiste à faire bouillir les sels de zinc avec un excès de lait de chaux. L'acide glyoxylique formé a dû se dédoubler dans cette réaction en oxalate et en glycolate. Au reste, si l'on exalte l'énergie de cette réaction l'acide glycolique devient le principal produit. On peut alors opérer de la manière suivante. Dans une cornue renfermant une quantité notable de zinc et d'acide sulfurique étendu, et que l'on chauffe sur une lampe, on introduit de l'acide oxalique par petites portions. On maintient un vif dégagement d'hydrogène

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 216.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 366.

pendant *quelques heures* et on fait bouillir ensuite le liquide avec un excès de zinc, de manière à neutraliser les acides. Un excès de chaux ayant été ajouté aux sels mélangés, le tout est saturé par l'acide carbonique, soumis à l'ébullition et filtré. Le liquide convenablement concentré donne une abondante cristallisation de glycolate de chaux $C^4H^3CaO^6 + Aq$. Mais dans l'eau mère, d'où le glycolate s'était déposé, un autre sel de chaux était contenu. Ce sel était excessivement soluble dans l'eau, différant en cela de l'oxalate, du glyoxylate et du glycolate de calcium. En ajoutant une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique à sa solution sirupeuse chaude, on a vu, après avoir séparé le sulfate de chaux, la liqueur se remplir de cristaux étoilés. Ces cristaux constituent un acide. Ils sont solubles dans l'eau. Ils fondent au-dessus de 100 degrés. La composition de l'acide sec est exprimée par la formule $C^2H^4O^2$. Le sel de chaux, très-soluble dans l'eau froide et confusément cristallin, renferme $C^2H^3CaO^2 + Aq$.

Ce nouvel acide serait isomérique avec l'acide acétique. Il compléterait de la manière suivante la série des produits de réduction de l'acide oxalique :

Acide oxalique.....	$C^2H^2O^4$,	qui donne, en perdant O,
Acide glyoxylique...	$C^2H^2O^3$,	qui donne, en gagnant H^2,
Acide glycolique....	$C^2H^4O^3$,	qui donne, en perdant O,
Nouvel acide.......	$C^2H^4O^2$.	

Lorsqu'on soumet l'acide succinique à l'action prolongée et énergique de l'hydrogène naissant, on le convertit en un acide possédant tous les caractères de l'acide butylactique de M. Wurtz. L'opération a été exécutée dans une cornue. Le mélange des sels de zinc a été évaporé et traité par l'acide sulfurique, et agité avec de l'éther. La solution éthérée a abandonné, après l'évaporation, un résidu sirupeux d'acide butylactique.

DE L'ÉCOULEMENT FORCÉ DES LIQUIDES (1) PAR DES AJUTAGES CAPILLAIRES,

RELATIVEMENT A LEUR COMPOSITION CHIMIQUE;

PAR M. THOMAS GRAHAM.

(*Philosophical Transactions*, 1861.)

Traduit de l'anglais par M. ALBERT THOMAS, Ingénieur civil.

Nous nous occuperons, dans ce Mémoire, du passage des liquides dans un tube capillaire, sous l'influence de la pression. Cette question doit principalement aux recherches du Dr Poiseuille (2) les développements qu'elle a déjà acquis. La précision des résultats que permet d'obtenir la méthode d'expérimentation employée par ce savant a été constatée par tous ceux qui l'ont suivi dans cette étude. Nous devons à M. Poiseuille et à ses émules des observations fort nombreuses, mais qui n'ont jamais été, que je sache, rapportées au point de vue de la constitution chimique ou moléculaire des liquides.

La remarque faite par M. Poiseuille, que l'alcool étendu présente un point de plus grand *ralentissement* coïncidant avec le degré de dilution auquel a lieu la plus grande contraction des liquides mélangés, semble offrir un point de repère pour de nouvelles recherches. Le même résultat peut encore être exprimé en disant que le composé dé-

---

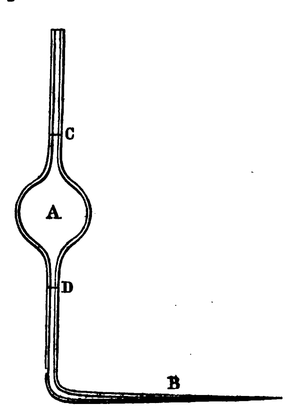
(1) Le texte porte : *On liquid transpiration in relation, etc.* L'auteur emploie le mot *transpiration* par opposition à *aspiration*. Le sens étymologique du premier terme est rigoureusement exact; malheureusement, le mot *transpiration* a en français une acception usitée et trop éloignée du sens qu'il faudrait lui prêter ici, pour pouvoir être conservé.

(*Note du traducteur.*)

(2) *Mémoires des Savants étrangers*, t. IX, p. 433; et Rapport par M. Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VII et XXI.

fini de 1 équivalent d'alcool avec 6 équivalents d'eau $C^4H^6O^2 + 6HO$ (1) s'écoule moins vite (dans les circonstances des expériences dont il s'agit) que l'alcool contenant une proportion d'eau ou plus grande ou plus petite. Ainsi la loi de l'écoulement semblerait dépendre de la composition chimique du liquide et pouvoir même en être un indice. Voilà donc une nouvelle propriété physique qui peut être utilisable pour la détermination de la composition chimique des corps. L'alcool méthylique présente la même particularité, bien que le sexhydrate de cet alcool se forme sans donner lieu à une contraction extraordinaire. Cette remarque nous a porté à étendre nos recherches aux acides hydratés, et les résultats que nous avons obtenus donnent un certain caractère de généralité aux rapports existant entre les conditions d'écoulement et la composition chimique des liquides.

L'appareil que nous avons employé ressemble beaucoup à celui de M. Poiseuille : il consiste en une boule de verre A (*fig.* 1) petite et très-solide, de 2 centimètres en-



viron de diamètre et de 4 à 8 centimètres cubes de capacité,

---

(1) Ou en dédoublant l'équivalent de l'alcool $C^2H^3O + 3HO$.

(*Note de l'auteur.*)

soufflée sur un tube en verre épais de 2 millimètres environ de calibre. Deux traits C et D sont marqués sur le tube de part et d'autre de la boule, pour fixer la capacité *utile* de l'instrument; la branche inférieure du tube est courbée à angle droit, et un tube capillaire B de 75 à 100 millimètres de longueur est soudé à l'extrémité du coude. La boule et le tube capillaire étaient toujours tenus immergés dans l'eau pendant l'expérience, afin d'assurer l'uniformité de la température. La force appliquée au liquide pour le refouler par l'ajutage capillaire était de 1 atmosphère de 760 millimètres de mercure; elle provenait de l'air comprimé contenu dans un grand réservoir où la pression était produite et maintenue par une colonne de mercure, comme dans les expériences de M. Poiseuille. L'expérience consistait à noter le temps que mettait le niveau du liquide à passer de la marque C à la marque D: ce temps était compté en secondes; il varia de 300 à 900 secondes pour différents liquides; les différences ou les erreurs d'observation pour des expériences répétées sur un même liquide n'excédèrent pas 1 ou 2 secondes. Les expériences furent d'ailleurs refaites deux ou trois fois pour en prendre la moyenne. La température du liquide essayé était de 20 degrés (68 degrés Fahrenheit), sauf indication contraire.

Le liquide peut être introduit dans la boule par le tube droit, au moyen d'un entonnoir; mais on a trouvé qu'il vaut mieux, bien que cela demande plus de temps, remplir l'appareil en aspirant le liquide à travers le tube capillaire. Pour cela on ferme par un robinet l'accès de l'air comprimé, et l'on met la branche supérieure de l'appareil en communication avec le récipient d'une pompe à air, l'orifice capillaire étant naturellement plongé dans le liquide. On est sûr ainsi que le liquide ne contiendra aucune particule solide qui puisse obstruer l'orifice pendant l'expérience, et l'on évite l'inconvénient de démonter l'appareil chaque fois qu'on doit remplir la boule.

ACIDE NITRIQUE.

Nous avons employé, pour nos expériences sur l'acide nitrique et pour plusieurs autres liquides, un appareil que nous désignerons sous le nom de *capillaire* C et dont voici les dimensions : capacité de la boule, $8^{cc},075$; longueur du tube capillaire, 28 millimètres; diamètre de l'orifice, $0^{mm},0942$. La durée du passage de l'eau par ce tube, sous la pression de 1 atmosphère et à la température convenue de 20 degrés, était de 348 secondes. La durée d'écoulement par le même tube pour l'acide nitrique, au maximum de concentration, a été trouvée de $344^{s},5$, soit un peu moindre que pour l'eau pure. C'était de l'acide monohydraté HO, NO^5 ou NHO^6. En ajoutant de l'eau à l'acide, l'écoulement de volumes égaux des liquides se ralentit graduellement; l'addition de 3 équivalents d'eau donna la durée maximum de 732 secondes. Ce dernier hydrate est le composé défini et bien connu $NHO^6 + 3HO$ dont la densité est 1,4; c'est, de toutes les combinaisons d'acide nitrique et d'eau, celle dont le point d'ébullition est le plus élevé. Diluée au delà de ce point, la liqueur acide commence à passer plus facilement et la durée d'écoulement tend à se rapprocher de celle de l'eau pure. Avec une addition de deux fois son poids d'eau, c'est-à-dire environ 7 équivalents, l'acide traverse le tube capillaire en 472 secondes.

Les expériences faites sur l'acide nitrique sont rassemblées dans le tableau suivant. On remarquera que le ralentissement est considérable à une certaine distance de part et d'autre du point maximum. Les chiffres trouvés pour les proportions d'eau correspondant à 2 et à 4 équivalents n'offrent rien de particulier. La densité de la liqueur acide est indiquée dans la dernière colonne pour tous les cas où elle a été déterminée.

Tableau I. — *Écoulement de l'acide nitrique à 20 degrés centigrades par le capillaire* C (1). (*Écoulement de l'eau,* 348 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 d'acide (nHO⁶).	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
0	0	344,5	0,9899	1,5046
25,47	20,38	692	1,9885	1,4358
28,56 = 2 équiv. HO.	21,43	705	2,0258	
30	23,07	712	2,0459	
40	28,50	725	2,0833	
42,85 = 3 équiv. HO.	29,99	732	2,1034	1,3978
45	31,03	730	2,0977	
50	33,33	728,5	2,0919	1,3816
55	35,48	718	2,0632	
57,12 = 4 équiv. HO.	36,35	712	2,0459	
60	37,50	709,5	2,0387	1,3598
70	41,17	683	1,9626	1,3407
80	44,44	661	1,8994	1,3239
90	47,36	635,5	1,8261	
100	50,00	593	1,7040	1,2943
200	66,66	472	1,3563	

Il y aurait donc un certain hydrate d'acide nitrique assez remarquable par sa lenteur d'écoulement pour que

(1) Dans nos tableaux, le capillaire employé est pour chaque cas désigné par une lettre spéciale. Le tube C, qu'on a plus employé que tout autre, diminua de longueur dans le cours des expériences, l'extrémité ayant été brisée par des chocs à plusieurs reprises. Ce tube est alors désigné comme C *raccourci*. On n'a pas jugé nécessaire de donner chaque fois les dimensions de la boule et du tube, puisque toutes les expériences ont été conduites de la même manière et qu'on indique d'ailleurs pour chaque cas la durée d'écoulement de l'eau comme point de comparaison. On a fait aussi quelques expériences spéciales qui ont établi que la durée d'écoulement est sensiblement en proportion inverse de la pression effective appliquée au liquide, ainsi que M. Poiseuille l'avait observé. Il en résulte que les tubes capillaires offraient une résistance suffisante au passage du liquide.

l'acide nitrique en général pût tirer un caractère définitif de cette propriété physique. Cette propriété peut bien être caractéristique pour toute une classe d'acides à laquelle appartiendrait l'acide nitrique.

Il est à présumer que l'hydratation de ce dernier marche par trois équivalents à la fois, $NHO^6 + 3HO$, comme il arrive pour les nitrates magnésiens $NMO^6 + 3HO + 3HO$. Nous n'avons pas essayé comment se comporterait le second hydrate présumé d'acide nitrique. Une sorte de fixité se remarque dans les coefficients aux environs, de part et d'autre, du point de ralentissement maximum.

ACIDE SULFURIQUE.

Tableau II. — *Écoulement de l'acide sulfurique à* 20 *degrés par le capillaire* G. (*Écoulement de l'eau,* 109 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 d'acide (SHO^4).	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
0	0	2360	21,6514	1,8456
2,5	2,43	2412	22,1284	1,8398
5	4,76	2451	22,4862	1,8346
10	9,09	2516	23,0825	1,8120
12,5	11,11	2548	23,3761	1,7976
15	13,04	2587	23,7340	1,7800
17,5	14,89	2591	23,7706	
18,36 = 1 équiv. HO.	15,13	2466	22,6238	1,7590
20	16,66	2398	22,0000	1,7473
30	23,07	1523	13,9724	1,6700
36,73 = 2 équiv. HO.	26,86	1189	10,9090	1,6335
40	28,50	1056	9,6880	1,6146
50	33,33	810	7,4302	1,5600
60	37,50	626	5,7431	1,5118
70	41,17	535	4,9082	
80	44,44	450	4,1284	
100	50,00	382	3,5045	
120	54,54	332	3,0458	
140	58,33	290	2,6605	
160	61,53	260	2,3889	
180	64,28	241	2,2110	
200	66,66	227	2,0825	

L'écoulement de l'acide sulfurique est très-lent, puisqu'il emploie vingt-quatre fois plus de temps que l'eau, ainsi que pouvait d'ailleurs le faire prévoir le caractère de viscosité de ce liquide. Il est néanmoins étonnant que l'écoulement ne soit pas accéléré par les premières additions d'eau qui atténuent pourtant d'une manière sensible cette viscosité.

Le coefficient croît de 2360 à 2591 secondes ; c'est là son maximum correspondant à l'addition de 17,5 parties d'eau à 100 parties d'acide. Cette proportion est bien près de 1 équivalent qui donne 18,36 pour 100; il est même fort possible que le mélange qui présente la plus grande lenteur d'écoulement contienne réellemeut un équivalent entier d'eau, car le liquide a bien pu absorber et condenser une certaine quantité de vapeur atmosphérique pendant le remplissage de la boule. Que l'hydrate cristallisable d'acide sulfurique $SHO^4 + HO$ soit le plus lent, voilà, je crois, la conclusion principale de cette série d'expériences. Si l'on augmente la proportion d'eau, l'écoulement s'accélère et la durée se réduit à 227 secondes pour un mélange d'acide sulfurique avec deux fois son poids d'eau.

Un examen plus minutieux aurait été nécessaire pour se rendre compte si l'existence d'autres hydrates définis de l'acide sulfurique peut être décelée par quelque ralentissement sensible dans la durée de l'écoulement.

ACIDE ACÉTIQUE.

TABLEAU III. — *Écoulement de l'acide acétique à 20 degrés par le capillaire* C. (*Écoulement de l'eau,* 348 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 d'acide ($C^4H^4O^4$).	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
0,8................	0,8	445,5	1,2801	
15 = 1 équiv. HO ...	13,04	890	2,5574	1,0735
20................	16,66	921,5	2,6480	1,0742
25................	20	931	2,6753	
27,5................	21,56	933	2,6810	
30 = 2 équiv. HO...	23,07	941	2,7040	1,0752
32,5................	24,52	934	2,6839	1,0746
35................	25,92	928	2,6666	
40................	28,50	912	2,6207	
45................	31,04	895	2,5718	
50................	33,33	882	2,5344	1,0720
60 = 4 équiv. HO....	37,50	852	2,4482	1,0700
90 = 6 équiv. HO....	47,36	769	2,2098	

L'acide acétique cristallisable employé dans ces expériences retenait encore 0,8 pour 100 d'eau. Son écoulement dura $445^s,5$. Avec l'addition de 1 équivalent d'eau, le temps s'éleva à 890 secondes, et avec 2 équivalents à 941 secondes, où il atteignit son maximum. Ce dernier mélange constitue l'hydrate caractérisé d'acide acétique $C^4H^4O^4 + 2HO$; il se décèle d'une manière très-nette dans ces expériences. En effet, les autres mélanges présentent une singulière régularité dans les variations relatives de la durée d'écoulement, et le maximum semble appartenir exactement à celui-là. C'est du reste le composé d'eau et d'acide acétique qui possède la plus grande densité, comme on le sait d'ailleurs ; son écoulement est 2,7 fois plus lent que celui de l'eau pure. L'acide acétique étendu de 6 équi-

valents d'eau s'écoule encore 2,2 fois plus lentement que l'eau.

ACIDE BUTYRIQUE.

TABLEAU IV. — *Écoulement de l'acide butyrique* ($C^8H^8O^4$) *à* 20 *degrés par le capillaire* C *raccourci.* (*Écoulement de l'eau,* 290 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 d'acide ($C^8H^8O^4$).	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
0..................	0	454	1,565	0,9740
10,22 = 1 équiv. HO..	9,27	828	2,855	0,9901
20,45 = 2 équiv. HO..	16,98	951	3,279	0,9975
30,67 = 3 équiv. HO..	23,47	969	3,341	
38,69 = 4,8 équiv. HO.	27,85	863	2,975	

Les hydrates de l'acide butyrique présentent dans ces expériences une grande analogie avec ceux de l'acide acétique, ainsi que la connexion de ces deux acides, quant à leur composition, pouvait le faire prévoir. La durée d'écoulement de l'eau étant prise pour unité, celle de l'acide $C^8H^8O^4$ est représentée par 1,565 ; elle s'élève à 2,855 par l'addition de 1 équivalent d'eau. Un second équivalent d'eau porte cette durée jusqu'à 3,279. La progression ne tourne pas à ce point, comme il arrive pour l'acide acétique ; elle continue même à croître et s'élève à 3,341 pour un mélange contenant 3 équivalents d'eau. Le temps proportionnel retombe à 2,975 pour la dilution à 3,8 équivalents ; il y a donc une rétrocession sensible, et le point maximum a dû être dépassé entre ces deux termes. On conçoit que le rapport avec l'acide acétique soit légèrement modifié par l'intervention de quelque autre propriété phy-

sique telle que la fluidité, qui est inégalement développée dans les deux acides.

ACIDE VALÉRIANIQUE.

L'hydratation de cet acide ne peut être portée au delà de 2 équivalents; mais jusque-là, cependant, l'écoulement est ralenti par chaque addition d'eau, comme avec l'acide acétique ou l'acide butyrique. Ainsi la durée d'écoulement de l'acide monohydraté ($C^{10}H^9O^3 + HO$) (1), rapportée à celle de l'eau pure, étant 2,155, devient 3,634 par l'addition de 1 équivalent d'eau, et s'élève à 3,839 avec un second équivalent.

TABLEAU V. — *Écoulement de l'acide valérianique à 20 degrés par le capillaire C raccourci. (Écoulement de l'eau, 290 secondes.)*

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 d'acide ($C^{10}H^{10}O^4$).	pour 100.	En secondes	Eau = 1.	
0..................	0	625,2	2,155	0,9350
8,82 = 1 équiv. HO..	8,10	1054	3,634	0,9484
17,64 = 2 équiv. HO..	15,84	1113,5	3,839	0,9519

ACIDE FORMIQUE.

L'acide formique s'éloigne notablement des autres acides

(1) Il y a dans le texte : *the basic hydrate* ($C^{10}H^{10}O^4$). Nous n'avons pas cru devoir conserver la désignation d'*hydrate* à une substance présentée dans le tableau qui suit comme ne contenant pas d'eau (0 pour 100), et nous avons substitué la formule d'Ettling et Trommsdorff (HOEFER, *Dictionnaire de Chimie*), pour justifier le terme d'*acide monohydraté* que nous avons employé. (*Note du traducteur.*)

de la série acétique dans certaines propriétés physiques et chimiques. Si les hydrates acétiques sont plus légers que l'eau et augmentent de densité au fur et à mesure qu'on les étend, les hydrates formiques, au contraire, présentent une densité supérieure à celle de l'eau, et leur pesanteur spécifique décroît uniformément avec la dilution, ainsi qu'on peut s'en convaincre par le tableau suivant. L'écoulement de l'acide formique concentré est encore très-lent, et la durée en diminue avec la dilution aussi régulièrement que la densité; étendu à 2 équivalents, l'acide formique n'accuse point ce maximum évident pour l'acide acétique, et semble dès lors ne pas affecter ce degré d'hydratation si caractéristique dans la série acétique. Nous ferons remarquer ici que nous n'avons pas de sous-formiate de plomb correspondant au sous-acétate de plomb, et nous signalerons d'ailleurs la non-existence en général des formiates basiques. Les propriétés physiques de l'acide formique liquide le rapprochent plutôt de l'acide chlorhydrique que de l'acide acétique.

L'acide formique le plus concentré qu'on ait pu préparer retenait encore 3,6 pour 100 d'eau. L'écoulement de ce liquide, comme on le verra, est représenté par 1,718, celui de l'eau pris pour unité. Le bihydrate donne 1,486. Il y a évidemment un point singulier de ralentissement entre les dilutions à 3 et à 4 équivalents d'eau; mais il est difficile de dire auquel des deux hydrates on doit rapporter la propriété de ce ralentissement. Il faudrait, pour se fixer à cet égard, des observations plus nombreuses et plus minutieuses. Nous pouvons seulement faire ressortir du tableau cette conclusion négative que le maximum du ralentissement chez les hydrates formiques ne coïncide pas avec la proportion de 2 équivalents d'eau, comme cela a lieu pour l'acide acétique.

Tableau VI. — *Écoulement de l'acide formique à* 20 *degrés par le capillaire* C *raccourci.* (*Écoulement de l'eau,* 293 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 d'acide ($C^2H^2O^4$).	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
3,73..............	3,6	503,5	1,718	1,2265
19,56 = 1 équiv.	16,35	484,5	1,653	1,2019
39,13 = 2 équiv.	20,93	435,5	1,486	1,1765
58,69 = 3 équiv. ...	36,98	411	1,402	1,1524
68,47 = 3,5 équiv. .	40,64	401,5	1,368	1,1466
78,26 = 4 équiv......	43,90	402,5	1,372	1,1408
97,82 = 5 équiv......	49,44	388,5	1,325	1,1275
117,35 = 6 équiv......	53,99	376,5	1,284	1,1203
136,95 = 7 équiv......	57,79	359	1,225	1,1062

ACIDE HYDROCHLORIQUE.

L'acide hydrochlorique le plus concentré que nous ayons employé avait une densité de 1,1553 et contenait encore au delà de 8 équivalents d'eau. Sa durée d'écoulement fut 1,7356 par rapport à l'eau. La dilution diminua cette durée, et, avec la proportion de 12 équivalents d'eau, le coefficient tomba à 1,5287. A partir de ce moment le coefficient s'abaisse moins vite et la durée d'écoulement devient même stationnaire pour quelques degrés de l'échelle progressive d'hydratation. Cette fixité semble coïncider avec la formation de l'hydrate à 12 équivalents. La propriété de l'acide chlorhydrique, de revenir à une composition constante par suite de sa tension de vapeur à la température ordinaire, nous autorise d'ailleurs à admettre l'existence de l'hydrate en question. On sait que l'hydrate qui présente la plus grande stabilité à haute température et qui a le point d'ébullition le plus élevé ne contient pas moins de 16 équivalents d'eau ; mais les expériences que nous rapportons,

qui ont été faites à basse température, ne peuvent servir à démontrer l'existence de ce dernier hydrate à la température ordinaire.

TABLEAU VII. — *Écoulement de l'acide hydrochlorique à 20 degrés par le capillaire* C. (*Écoulement de l'eau,* 348 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 d'acide (HCl).	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
221,8	69,23	604	1,7356	1,1553
250	71,42	569	1,6336	1,1411
280	73,67	536	1,5404	1,1303
290	74,36	532	1,5287	
295,89 = 12 équiv. HO.	74,74	532	1,5287	1,1246
300	75,00	520	1,4942	
310	75,60	516	1,4827	1,1202
380	79,20	486	1,3965	1,1021
394 = 16 équiv. HO.	79,97	479	1,3764	1,0992
410	80,39	469	1,3476	1,0961

ALCOOL.

La découverte fondamentale due à Poiseuille, d'un point maximum de ralentissement dans l'écoulement des alcools dilués, se trouve pleinement confirmée dans les séries d'observations qui suivent. La durée d'écoulement, qui, pour l'alcool absolu, est représentée par 1,1957 (celle de l'eau prise pour unité), s'élève jusqu'à 2,7872 pour l'alcool additionné de 6 équivalents d'eau, et dès lors décroît sans cesse à mesure qu'on augmente la dilution au delà de ce point.

TABLEAU VIII. — *Écoulement de l'alcool à 20 degrés par le capillaire* D. (*Écoulement de l'eau,* 470 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 d'alcool.	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
0	0	562	1,1957	
1	0,99	578	1,2297	0,7069
3	2,91	615	1,3085	0,8030
5	4,76	650	1,3829	0,8083
7	6,54	695	1,4787	
10	9,09	734	1,5617	
20	16,66	851	1,8106	0,8396
30	23,07	950	2,0212	0,8557
40	28,50	1029	2,1893	0,8683
50	33,33	1093	2,3253	0,8800
60	37,50	1152	2,4510	0,8897
70	41,17	1213	2,5808	0,8983
72,5	42,02	1230	2,6170	0,9003
75	42,85	1231	2,6191	0,9021
78,26 = 4 équiv. HO	43,94	1239	2,6361	0,9045
80	44,44	1238	2,6340	0,9058
82,5	45,20	1242	2,6425	0,9073
85	45,94	1244	2,6468	0,9088
90	47,56	1256	2,6723	0,9120
100	50,00	1268	2,6978	0,9183
110	52,38	1282	2,7276	0,9235
112,5	52,94	1287	2,7382	0,9249
115	53,49	1298	2,7617	0,9255
117,39 = 6 équiv HO	54,04	1310	2,7872	0,9271
120	54,54	1307	2,7808	0,9288
122	55,05	1300	2,7659	0,9292
125	55,55	1297	2,7595	0,9304
130	56,52	1297	2,7595	0,9328
140	58,33	1295	2,7553	0,9363
150	60,00	1280	2,7234	0,9396
160	61,53	1255	2,6702	0,9430
170	62,92	1250	2,6505	0,9451
180	64,28	1246	2,6510	0,9482
190	65,51	1240	2,6382	0,9500
200	66,66	1235	2,6276	0,9521
250	71,42	1165	2,4787	0,9601
300	75,00	1094	2,3276	0,9652
350	77,77	1026	2,1829	0,9689
400	80,00	973	2,0702	0,9716
450	81,80	934	1,9872	0,9738
500	83,33	908	1,9319	0,9759

On remarquera qu'après avoir atteint son maximum la durée d'écoulement décroît assez lentement, jusqu'à ce que la proportion d'eau ajoutée se soit accrue de 1 équivalent au moins; à partir de ce dernier moment la loi de ralentissement devient plus rapide. Le tableau indiquerait un léger ralentissement pour la proportion de 4 équivalents d'eau, mais cette irrégularité demande à être vérifiée de nouveau. Il est remarquable que les hydrates liquides paraissent en général n'accuser qu'un seul point maximum bien tranché dans la loi de leur écoulement, ainsi que nous l'avons vu pour le monohydrate de l'acide sulfurique, le bihydrate de l'acide acétique, le trihydrate de l'acide nitrique, le sexhydrate de l'alcool, le 12-hydrate de l'acide hydrochlorique.

Un grand nombre d'expériences faites sur des échantillons d'alcool méthylique préparé à différentes reprises ont donné quelques discordances dans leurs résultats. Bien que les liquides eussent toujours été préparés avec l'éther méthyloxalique cristallisé, la loi d'écoulement présenta des variations sensibles. Comme la cause de ces variations est encore incertaine, je me bornerai, quant à présent, à signaler qu'un échantillon entre autres d'alcool méthylique a donné, à l'état anhydre, un coefficient d'écoulement de 0,63 par rapport à l'eau, et de 1,8021 pour le sexhydrate, $C^2H^4O^2 + 6HO$, et que, jusqu'à une distance assez grande de part et d'autre de ce point d'hydratation, le coefficient ne changea que peu, restant à peu près constant comme pour l'alcool de vin. On pourrait donc en inférer que les alcools ont probablement un point maximum de ralentissement pour un même degré de dilution.

ÉCOULEMENT DES CORPS HOMOLOGUES.

Nous avons expérimenté sur le même capillaire trois alcools purs, comparativement avec l'eau, à 20 degrés. L'écoulement de l'eau fut de 297 secondes.

Tableau IX. — *Écoulement d'alcools à 20 degrés.*

	Durée de l'écoulement		Densité à 15 degrés.	Point d'ébullition.
	En secondes.	Eau = 1.		
Alcool méthylique....	187,25	0,630	0,7973	66° C.
Alcool de vin........	355,1	1,195	0,7947	78,5
Alcool amylique......	1084	3,649	0,8204	132

On remarquera que la durée d'écoulement de chaque alcool augmente avec sa température d'ébullition. La même observation s'applique à l'écoulement des éthers.

Tableau X. — *Écoulement d'éthers à 20 degrés par le capillaire* C *raccourci.* (*Écoulement de l'eau,* 290 *secondes.*)

	Durée de l'écoulement		Densité à 15 degrés.	Point d'ébullition.
	En secondes.	Eau = 1.		
Formiate d'éthyle....	148,2	0,511	0,9174	55°,5
Acétate d'éthyle.	160,5	0,553	0,8853	74
Butyrate d'éthyle......	217,5	0,750	0,8490	114
Valérianate d'éthyle. .	237,5	0,827	0,8750	133,5

La loi d'écoulement des acides homologues déjà étudiés paraît suivre la même progression.

Écoulement d'acides à 20 degrés.

	Acide.	Acide + 2 HO.
Acide acétique........	1,2801	2,740
Acide butyrique	1,565	3,279
Acide valérianique	2,155	3,839

L'accroissement de la durée d'écoulement pour un alcool, un éther et un acide, tel qu'il se manifeste pour chacun d'eux dans sa série, présente quelque rapport avec la progression de leurs poids atomiques.

ACÉTONE.

L'écoulement de ce liquide se fait avec une rapidité remarquable; il est aussi considérablement ralenti par la dilution. On verra que la durée passe de 0,401 à 1,604, le premier chiffre correspondant à l'acétone anhydre et le dernier au 12-hydrate, en prenant pour équivalent de l'acétone $C^6 H^6 O^2$. Ce serait le sexhydrate, si l'on admet la formule $C^3 H^3 O$.

Tableau XI. — *Écoulement de l'acétone à 20 degrés par le capillaire C. (Écoulement de l'eau, 348 secondes.)*

EAU ajoutée à 100 d'acétone ($C^6H^6O^2$).	EAU pour 100.	DURÉE DE L'ÉCOULEMENT En secondes.	DURÉE DE L'ÉCOULEMENT Eau = 1.	DENSITÉ à 15 degrés.
0..................	0	139,6	0,401	0,7943
15,51 = 1 équiv.	13,42	212,5	0,610	0,8384
31,03 = 2 équiv.	23,68	283,5	0,814	0,8604
46,55 = 3 équiv......	31,76	355,5	1,021	0,8850
62,06 = 4 équiv......	38,29	457	1,313	0,8990
77,58 = 5 équiv.	43,68	464	1,333	0,9123
85,34 = 5,5 équiv. ..	46,04	469	1,347	0,9173
93,10 = 6 équiv. ...	48,21	482	1,385	0,9219
100..................	50,00	500	1,436	0,9251
108,61 = 7 équiv.	52,06	515,5	1,479	0,9300
124,13 = 8 équiv.	55,33	531,5	1,527	0,9320
139,65 = 9 équiv.	57,85	537,7	1,543	0,9413
155,16 = 10 équiv.....	60,81	552,7	1,586	0,9468
170,67 = 11 équiv.....	63,05	555,5	1,594	0,9504
186,18 = 12 équiv.....	65,05	558,5	1,604	0,9526
201,71 = 13 équiv.....	66,85	556,5	1,599	0,9563
217,24 = 14 équiv... .	68,41	557	1,600	0,9588
232,75 = 15 équiv. ...	69,94	553,5	1,590	0,9608
248,27 = 16 équiv.....	71,28	549	1,577	0,9632
263,79 = 17 équiv. ...	72,23	547	1,571	0,9649
279,31 = 18 équiv. ...	73,63	546	1,568	0,9662
294,82 = 19 équiv.....	74,67	539,5	1,550	0,9676
372,24 = 24 équiv.....	78,82	519	1,491	0,9736

La progression atteint son maximum au degré de dilution représenté dans le tableau comme contenant 12 équivalents d'eau. De part et d'autre de ce point, le coefficient reste à peu près stationnaire, sa valeur ne variant que de 1,586 à 1,590 entre les mélanges contenant de 10 à 15 équivalents d'eau, le maximum correspondant à 12 équivalents étant 1,604.

GLYCÉRINE.

Cette substance présente à l'état de pureté une viscosité trop grande pour qu'on ait pu lui faire traverser la boule et les tubes capillaires employés dans le cours de ces expériences; en conséqnence, les observations dont nous rapportons les résultats ont été limitées à des solutions étendues de glycérine dont la composition approchait du 18-hydrate $C^8H^8O^6 + 18HO$. Nous avons supposé que la glycérine, considérée comme un alcool triatomique, puisse affecter la combinaison avec l'eau dans la proportion sus-indiquée.

Tableau XII. — *Écoulement de la glycérine à 20 degrés par le capillaire* C. (*Écoulement de l'eau à la même température,* 348 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés,
ajoutée à 100 de glycérine ($C^8H^8O^6$).	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
170	62,96	1199	3,445	1,1010
176,07 = 18 équiv.	63,77	1160	3,333	1,0980
180	64,28	1131,5	3,251	1,0960
190	65,51	1068,5	3,070	1,0934
192	65,75	1054	3,031	1,0927
195	66,10	1049	3,014	1,0914
197	66,32	1039	2,977	1,0912
200	66,66	1026	2,948	1,0905

La durée d'écoulement du 18-hydrate, rapportée à celle de l'eau prise pour unité, est de 3,333 ; l'expérience ne montre pas que ce point soit un maximum : cependant les coefficients décroissent régulièrement ensuite sans interruption. L'idée s'étant présentée que le caractère de viscosité des solutions de glycérine pouvait mettre obstacle à

l'expérience ou même en masquer les résultats, l'opération fut reprise à une température plus élevée où les solutions présentent plus de fluidité.

TABLEAU XIII. — *Écoulement de la glycérine à* 60 *degrés par le capillaire* C. (*Écoulement de l'eau à la même température,* 186 *secondes.*)

EAU		DURÉE DE L'ÉCOULEMENT		DENSITÉ à 15 degrés.
ajoutée à 100 de glycérine ($C^6H^8O^6$).	pour 100.	En secondes.	Eau = 1.	
170	62,96	435,5	2,341	1,1010
172,5	63,30	432	2,322	1,0999
175	63,63	428	2,301	1,0980
176,08 = 18 équiv. . .	63,77	425	2,284	1,0976
177	63,96	422,5	2,271	1,0970
180	64,22	420	2,258	1,0960

On voit qu'il n'y a encore là aucun ralentissement pour le mélange à 18 équivalents, et que l'écoulement continue à se faire plus rapide à mesure que la proportion d'eau est plus grande, et en suivant presque une progression uniforme. Cette épreuve de la manière dont la glycérine se comporte dans ce genre d'essai pourrait donc constituer pour cette substance un caractère négatif. On serait donc fondé à admettre une relation entre la loi d'écoulement des liquides et leur composition chimique. Cette relation serait d'un caractère analogue à celle qui existe entre le point d'ébullition et la composition, et que M. Kopp a si bien déterminée. Peut-être l'objet le plus intéressant dans cette sorte d'étude serait-il d'examiner la loi d'écoulement pour des corps appartenant à des séries homologues. A en juger d'après les expériences limitées que nous avons faites sur les alcools, les éthers et les acides, la place de chaque substance

particulière dans sa série pourrait lui être assignée d'après son coefficient d'écoulement d'une manière aussi nette que par sa volatilité comparative.

Si l'on veut étendre le champ des observations, on trouvera peut-être quelque avantage à opérer à une température quelque peu élevée; on pourrait déterminer facilement ainsi la loi d'écoulement d'un grand nombre de substances qui ne sont liquides qu'à 100 degrés.

Pour les hydrates, on trouve dans ce phénomène une indication aussi frappante que précise d'une combinaison définie. Je n'ai besoin que de rappeler de quelle manière les hydrates définis d'acide sulfurique $SHO^4 + HO$, d'acide acétique $C^4H^4O^4 + 2HO$, d'acide nitrique $NHO^6 + 3HO$, et d'alcool $C^4H^6O^2 + 6HO$, se distinguent chacun par leur durée maximum d'écoulement.

L'hydrate alcoolique est particulièrement à remarquer en cela, car c'est un composé d'une affinité relativement faible; la manière dont la loi d'écoulement est affectée par la proportion d'eau combinée paraît donc n'avoir rien de commun avec la puissance d'affinité.

On pourrait attribuer l'accroissement de la résistance à l'écoulement observé dans ces liquides, à l'accroissement de volume de leurs molécules. Cependant on peut aussi suggérer une autre théorie qui rapporterait le phénomène à une action physique. En effet, lorsqu'on force un de ces hydrates définis, par exemple le sexhydrate d'alcool, à traverser le tube capillaire, on peut supposer qu'une petite portion de liquide soit décomposée (1) par le frottement; une partie de la force impulsive serait alors perdue pour produire la chaleur latente nécessaire à la séparation de l'alcool et de l'eau, et par conséquent l'écoulement serait

---

(1) Le texte porte : *moleculary decomposed,* c'est-à-dire qu'il y a séparation de la molécule d'alcool et de la molécule d'eau, sans transformation en produits dérivés, ainsi que semblerait l'indiquer le mot *décomposée* dans l'acception ordinaire française. (*Note du traducteur.*)

ralenti ; l'alcool et l'eau, dégageant de la chaleur lorsqu'ils se combinent, doivent évidemment en absorber lorsque leur combinaison est détruite par une cause quelconque. Cependant la variation de température correspondant à la force perdue serait trop petite pour être sensible à l'observation ; elle serait à peu près de $\frac{1}{11}$ de degré, d'après une appréciation consciencieuse dont je suis redevable à M. le professeur Stokes. Par suite de cette dernière circonstance, l'hypothèse que nous venons d'indiquer n'a pu être vérifiée.

Nous ajoutons à ce Mémoire deux séries d'observations sur l'écoulement d'un même corps à différentes températures : la première série pour l'eau, et la seconde pour l'alcool absolu. Chacune de ces deux séries d'expériences a été répétée avec deux tubes capillaires dont l'un avait une résistance double de l'autre ; les chiffres obtenus dans la double expérimentation présentent une concordance favorable. Les temps inscrits sont tels qu'il résulte de l'observation, sans qu'on y ait fait aucune correction pour les légères variations de diamètre que pouvaient éprouver les tubes aux différentes températures.

Voici les dimensions des appareils ; pour le capillaire D : capacité de la boule, 4^{cc},135 ; longueur de l'ajutage capillaire, 37^{mm},5 ; diamètre de l'orifice, 0^{mm},10325 ; l'écoulement de l'eau à 20 degrés, sous la pression de l'amosphère, était dans cet appareil de 470 secondes.

Pour le capillaire E : capacité de la boule, 3^{cc},725 ; longueur de l'ajutage capillaire, 53 millimètres ; diamètre de l'orifice, 0^{mm},0858 ; durée du passage de l'eau à 20 degrés sous la pression de l'atmosphère, 913 secondes.

Tableau XIV. — *Écoulement de l'eau à différentes températures.*

Température.	Par le capillaire D.					Par le capillaire E.				
	Durée absolue en secondes.	Durée et vitesse pour l'eau à 20° = 1.		Durée et vitesse pour l'eau à 0° = 1.		Durée absolue en secondes.	Durée et vitesse pour l'eau à 20° = 1.		Durée et vitesse pour l'eau à 0° = 1.	
		Durée relative.	Vitesse relative.	Durée relative.	Vitesse relative.		Durée relative.	Vitesse relative.	Durée relative.	Vitesse relative.
centig.										
0	840	1,7872	0,5593	1,0000	1,0000	1629	1,7872	0,5604	1,0000	1,0000
1	792	1,6851	0,5934	0,9428	1,0606	1568	1,7174	0,5829	0,9625	1,0389
2	770,5	1,6391	0,6099	0,9172	1,0902	1514	1,6582	0,6050	0,9294	1,0760
3	749	1,5936	0,6275	0,8917	1,1216	1461	1,6002	0,6249	0,8975	1,1149
4	727	1,5468	0,6465	0,8654	1,1555	"				
5	709	1,5085	0,6629	0,8440	1,1857	1382	1,5136	0,6606	0,8488	1,1787
7	669	1,4234	0,7025	0,7964	1,2556	1289	1,4118	0,7083	0,7912	1,2638
10	618	1,3148	0,7605	0,7357	1,3592	1188	1,3012	0,7685	0,7293	1,3717
14	548	1,1659	0,8576	0,6423	1,5328	"				
15	533	1,1340	0,8818	0,6345	1,5759	1037	1,1358	0,8804	0,6366	1,5709
16	521	1,1085	0,9021	0,6202	1,6122	"				
20	470	1,0000	1,0000	0,5595	1,7872	913	1,0000	1,0000	0,5604	1,7842
25	414	0,8808	1,1352	0,4928	2.0189	823	0,9014	1,0904	0,5052	1,9793
30	375,5	0,7989	1,2516	0,4470	2,2371	743	0,8138	1,2288	0,4501	2,1924
35	338	0,7191	1,3905	0,4023	2,4852	670	0,7338	1,3626	0,4113	2,4313
40	309,5	0,6508	1,5185	0,3684	2,7108	602	0,6593	1,5166	0,3695	2,7059
45	284,5	0,6053	1,6520	0,3386	2,9525	553	0,6056	1,6509	0,3394	2,9459
50	261	0,5553	1,8007	0,3107	3,2184	505	0,5531	1,8079	0,3100	3,2257
55	243	0,5170	1,9341	0,2892	3,4979	475	0,5202	1,9221	0,2916	3,4294
60	228	0,4851	2,0614	0,2714	3,6842	438	0,4797	2,0844	0,2689	3,7191
65	214	0,4553	2,1967	0,2547	3,9252	400	0,4381	2,2825	0,2455	4,0725
70	200	0,4155	2,3500	0,2380	4,2000	378	0,4140	2,4153	0,2321	4,3122

TABLEAU XV. — *Écoulement de l'alcool à différentes températures.*

TEMPÉRATURE.	PAR LE CAPILLAIRE D.					PAR LE CAPILLAIRE E.				
	DURÉE absolue en secondes.	DURÉE ET VITESSE POUR L'EAU A 20° = 1.		DURÉE ET VITESSE POUR L'EAU A 0° = 1.		DURÉE absolue en secondes.	DURÉE ET VITESSE POUR L'EAU A 20° = 1.		DURÉE ET VITESSE POUR L'EAU A 0° = 1.	
		Durée relative.	Vitesse relative.	Durée relative.	Vitesse relative.		Durée relative.	Vitesse relative.	Durée relative.	Vitesse relative.
centig. 0°	860	1,8297	0,5465	1,0238	0,9767	1642	1,7984	0,5560	1,0079	0,9920
1	840	1,7893	0,5588	1,0012	0,9988	1601	1,7535	0,5702	0,9828	1,0174
3	807	1,7170	0,5824	0,9607	1,0409	1537	1,6834	0,5940	0,9435	1,0598
5	772	1,6425	0,6089	0,9190	1,0880	1473	1,6133	0,6198	0,9042	1,1059
7	738	1,5702	0,6368	0,8785	1,1382	1410	1,5443	0,6475	0,8656	1,1553
10	700	1,4893	0,6714	0,8333	1,2000	1350	1,4786	0,6755	0,8226	1,2066
15	624	1,3276	0,7532	0,7428	1,3461	1213	1,3285	0,7526	0,7446	1,3429
20	562	1,1957	0,8362	0,6690	1,4946	1092	1,1960	0,8360	0,6703	1,4917
25	520	1,1063	0,9038	0,6190	1,6154	1001	1,0963	0,9120	0,6145	1,6273
30	476	1,0127	0,9873	0,5666	1,7646	915	1,0022	0,9978	0,5617	1,7803
35	428	0,9106	1,0981	0,5095	1,9626	843	0,9233	1,0830	0,5175	1,9323
40	391	0,8319	1,2020	0,4654	2,1483	772	0,8455	1,1826	0,4739	2,1101
45	360	0,7659	1,3055	0,4285	2,3333	707	0,7743	1,2913	0,4340	2,3041
50	331,5	0,7053	1,4177	0,3946	2,5339	645	0,7064	1,4155	0,3959	2,5100
55	307	0,6531	1,5309	0,3654	2,7301	592	0,6484	1,5422	0,3634	2,7517
60	285	0,6063	1,6491	0,3392	2,9473	551	0,6035	1,6569	0,3381	2,9564
65	262	0,5574	1,8005	0,3119	3,2061	510	0,5585	1,7901	0,3130	3,1941
70	241	0,5127	1,9502	0,2869	3,4854	468	0,5125	1,9465	0,2873	3,4807

SUR LE MOUVEMENT MOLÉCULAIRE DES GAZ;

PAR M. THOMAS GRAHAM.

Dans ce travail nous nous sommes occupé du mouvement moléculaire des gaz, surtout en vue de leur passage, sous pression, à travers de fixes parois ou des plaques poreuses, et de la séparation partielle des gaz mélangés, qu'on peut obtenir par de pareils moyens, comme nous le montrerons plus loin.

Le point de départ de ces recherches fut un examen nouveau et tant soit peu prolongé de la diffusion des gaz (dépendant de ce même mouvement moléculaire). Cet examen conduisit à quelques résultats nouveaux qui pourraient bien présenter de l'intérêt, soit pour la théorie, soit pour les applications.

Le diffusiomètre, tel qu'il avait d'abord été construit, se composait simplement d'un tube cylindrique en verre, ayant un peu moins de 1 pouce anglais (= $25^{mm},4$) de diamètre et environ 10 pouces de longueur; en fermant l'une de ses extrémités par une plaque en plâtre de Paris, d'environ $\frac{1}{3}$ de pouce d'épaisseur, on l'avait converti en une espèce d'éprouvette à gaz (1).

Mais depuis on a trouvé une matière bien préférable pour la préparation de plaques poreuses dans le graphite (ou plombagine) artificiellement comprimé de M. Brockedon, tel qu'il est employé pour la fabrication des crayons. Le graphite se vend à Londres sous forme de petits cubes à base de 2 pouces carrés. Au moyen d'une scie faite avec un ressort d'acier, on peut facilement découper ces cubes en plaques de 1 à 2 millimètres d'épaisseur.

---

(1) Sur la loi de la diffusion des gaz, par M. Th. Graham. (*Transactions de la Société Royale d'Édimbourg*, vol. XII, p. 222, ou bien *Philosophical Magazine*, 1834, vol. II, p. 175, 269 et 351.)

En usant à sec ces plaques sur un grès plat, on peut les amincir au point de ne plus présenter que l'épaisseur d'à peine $\frac{1}{2}$ millimètre. En découpant maintenant dans une pareille plaque de graphite un disque circulaire (qui n'est pas plus épais qu'un pain à cacheter, mais qui malgré cela présente encore une assez grande ténacité), et le fixant au moyen d'un ciment résineux à l'une des extrémités du tube de verre déjà mentionné, on ferme ce dernier et on le transforme en diffusiomètre.

Pendant qu'on remplit ce tube d'hydrogène, au-dessus de la cuve à mercure, on empêche les effets de la porosité du graphite en le couvrant momentanément avec une feuille mince de gutta-percha qu'on y applique bien exactement. Celle-ci étant ensuite enlevée, la diffusion gazeuse s'effectue immédiatement à travers les pores du graphite. En 40-60 minutes tout l'hydrogène s'échappe du diffusiomètre et est remplacé par un volume d'air atmosphérique beaucoup moins considérable (environ $\frac{1}{4}$), conformément à la loi de la diffusion des gaz. Pendant ce temps, le mercure, à moins qu'on n'y mette obstacle, s'élève dans le tube, formant une colonne de plusieurs pouces de hauteur : ce fait constitue une démonstration des plus frappantes de l'intensité de la force avec laquelle s'effectue la pénétration réciproque des différents gaz.

Le graphite natif, qui possède une structure lamellaire, ne paraît présenter que peu ou même pas de porosité : on ne peut donc l'employer à la place du graphite artificiel, comme parois de diffusion.

Après ce dernier, c'est la poterie non vernie qui se prête le mieux à cet usage. Les pores du graphite artificiel paraissent être réellement de dimensions si minces, qu'il est impossible au gaz, *en masse*, de traverser la plaque. Il semble qu'il n'y a que les molécules gazeuses isolées qui puissent passer, mais cependant sans être gênées par aucun frottement; car évidemment les pores les plus petits dont

nous puissions soupçonner l'existence dans le graphite doivent être de véritables tunnels, comparativement aux dimensions minimes de l'atome élémentaire d'un corps gazeux. La cause motrice paraît résider uniquement dans ce mouvement intérieur des molécules, qui est maintenant admis généralement comme une des conditions essentielles de la matière à l'état gazeux.

Conformément à l'hypothèse physique actuellement adoptée (1), un gaz est regardé comme constitué par une infinité de particules ou d'atomes sphériques, solides, doués d'une élasticité parfaite, et qui se meuvent dans toutes les directions, mais avec des vitesses différentes, suivant la nature du gaz. Renfermées dans un vase non poreux, les particules en mouvement se heurtent constamment contre les parois, et occasionnellement s'entre-choquent elles-mêmes, sans qu'il puisse en résulter aucune perte de mouvement, grâce à l'élasticité parfaite de ces particules.

Si la substance du vase est poreuse, comme cela a lieu dans le diffusiomètre, alors les atomes de gaz sont projetés à travers les canaux ouverts (par suite du mouvement moléculaire signalé) et finissent par s'échapper. Mais simultanément l'air atmosphérique ou un gaz quelconque, se trouvant à l'extérieur du vase, est transporté à son tour, et de la même manière, à l'intérieur et remplace le gaz qui s'échappe. Ce même mouvement moléculaire ou atomique est également la cause de la force élastique et du pouvoir de réagir contre la compression que nous observons dans les gaz. Il est accéléré par la vapeur et ralenti par le froid, la tension du gaz étant augmentée dans le premier cas et diminuée dans le second.

---

(1) D. Bernoulli, J. Herepath, Joule, Krœnig, Clausius, Clerk Maxwell et Cazin. Le mérite d'avoir fait revivre cette hypothèse et de l'avoir appliquée le premier à l'explication des phénomènes de diffusion doit être justement attribué à M. Herepath. Voir *Physique mathématique*, 2 vol., par John Herepath (1847).



Ce mouvement moléculaire n'éprouve aucune altération dans le cas même où le même gaz se trouve à l'intérieur et à l'extérieur du vase, et conséquemment en contact avec les deux côtés de la plaque poreuse. En effet, dans ce cas, les molécules gazeuses entrent et sortent par les pores exactement dans la même proportion, et produisent ainsi un échange qui n'est rendu perceptible, ni par un changement de volume, ni par aucun autre phénomène.

Si les gaz en communication sont de natures différentes, mais possèdent approximativement la même densité et la même vélocité de mouvement moléculaire, comme cela a lieu, par exemple, pour l'azote et l'oxyde de carbone, alors il y a simplement échange de molécules sans changement de volume. Si au contraire les gaz, communiquant par la paroi poreuse, sont de densités et de vitesses moléculaires différentes, alors la pénétration réciproque cesse évidemment d'être égale dans les deux directions.

Nous avons fait précéder ces observations préliminaires à la considération des phénomènes que présente le passage d'un gaz à travers la plaque de graphite, dans une seule direction, soit sous pression, soit par l'effet de sa seule force élastique. Nous supposerons que le vide soit maintenu d'un côté du diaphragme poreux, tandis que de l'air ou un autre gaz soumis à une pression constante se trouve en contact avec l'autre côté.

Le passage du gaz dans l'espace vide peut s'effectuer de trois manières différentes, ou plutôt de deux autres manières, outre celle que nous venons d'indiquer.

1.° Le gaz entre dans le vide en passant par une seule ouverture très-petite, percée en paroi mince, telle qu'une piqûre faite avec une pointe en acier très-fine dans une feuille de platine.

La rapidité du passage des différents gaz dépend alors de leur pesanteur spécifique, conformément à la loi pneumatique que M. John Robinson a déduite du théorème

bien connu de Torricelli, sur la vitesse d'écoulement des fluides.

Un gaz se précipite dans le vide avec la vitesse acquise par un corps pesant, en tombant de la hauteur d'une atmosphère composée du gaz en question et supposée partout d'une densité uniforme.

La hauteur de cette atmosphère uniforme sera en raison inverse de la densité du gaz. L'atmosphère d'hydrogène, par exemple, serait seize fois plus haute que celle de l'oxygène.

Mais la vitesse acquise par la chute d'un corps pesant n'étant pas directement proportionnelle à la hauteur, mais à la racine carrée de la hauteur, il en résulte que la vitesse d'écoulement des différents gaz dans le vide sera en raison inverse de la racine carrée de leurs densités respectives. La vitesse d'écoulement de l'oxygène étant représentée par 1, celle de l'hydrogène sera exprimée par $4 = \sqrt{16}$.

Cette loi a été soumise à une vérification expérimentale (1). La loi d'écoulement des gaz que nous venons de citer est tout à fait analogue à celle qui règle la diffusion moléculaire, mais il importe d'observer tout de suite que les phénomènes d'écoulement ou d'*effusion* sont très-distincts et d'une nature essentiellement différente de ceux de diffusion.

C'est le gaz en masse qui participe aux mouvements d'effusion, tandis que ce ne sont que les molécules du gaz qui sont affectées par le mouvement de diffusion : généralement la vitesse d'écoulement d'un gaz est plusieurs milliers de fois plus grande que la vitesse de diffusion. La vitesse d'écoulement de l'air est aussi rapide que la vitesse de translation du son.

2. Si l'orifice d'écoulement est percé en parois de plus en plus épaisses et se convertit ainsi en tube, les vitesses

(1) Sur le mouvement des gaz, *Philosophical Transactions*, p. 573 (1846).

d'effusion sont soumises à des perturbations. On observe cependant de nouveau un rapport constant entre les vitesses d'écoulement des différents gaz, lorsque le tube capillaire acquiert une longueur assez considérable, c'est-à-dire lorsque la longueur dépasse au mois 4000 fois le diamètre.

Ces nouveaux rapports constituent les lois de la transpiration capillaire des gaz (1); elles ne varient pas, que le tube capillaire soit en cuivre ou en verre, et paraissent indépendantes de sa nature et de sa composition.

Cela provient sans doute de ce qu'une couche de gaz excessivement ténue reste adhérente à la surface interne du tube, et que le frottement a lieu en réalité entre les molécules du gaz, et ne peut être influencé par la nature de la substance du tube.

Les vitesses de transpiration ne dépendent pas de la densité et sont en réalité singulièrement différentes des vitesses d'effusion. La vitesse de transpiration de l'oxygène étant = 1, celle du chlore = 1,5, celle de l'hydrogène = 2,26; celle de la vapeur de l'éther à de basses températures égale ou presque égale à la vitesse de l'hydrogène; celle de l'azote et de l'oxyde de carbone presque la moitié de celle de l'hydrogène; celle du gaz oléfiant, de l'ammoniaque et du cyanogène = 2, c'est-à-dire le double ou approximativement le double de celle de l'oxygène; celle de l'acide carbonique = 1,376, et celle du gaz des marais = 1,815.

Pour le même gaz la transpirabilité pour des volumes égaux croît avec l'augmentation de la densité, qu'elle soit produite par le froid ou par la pression.

Les rapports entre les vitesses de transpiration des différents gaz ne paraissent présenter aucune relation constante avec les autres propriétés connues de ces mêmes gaz,

---

(1) Sur le mouvement des gaz, *Philosophical Transactions* 1846, p. 591, et 1849, p. 349.

et constituent une classe de phénomènes extrêmement remarquables, précisement par leur isolement au milieu des faits connus concernant les gaz.

L'une des propriétés de la transpiration est immédiatement applicable à la pénétration des gaz à travers les pores de la plaque de graphite. Les tubes capillaires offrent au passage du gaz une résistance analogue à la résistance due au frottement, en ce sens qu'elle croît proportionnellement avec la surface et augmente par conséquent à mesure que les tubes se multiplient ou diminuent de diamètre, la section totale du passage des gaz restant constante.

La résistance au passage d'un liquide à travers un tube capillaire est, d'après les observations de Poiseuille, très-approximativement en raison du diamètre du tube élevé à la quatrième puissance.

Pour les gaz, cette résistance au passage augmente également très-rapidement dans les mêmes circonstances, mais la loi n'en a pas encore été déterminée.

Il en résulte cependant avec certitude cette conséquence qu'en diminant de plus en plus, et pour ainsi dire indéfiniment, le diamètre des tubes capillaires, on ralentit aussi à peu près indéfiniment l'écoulement du fluide, au point qu'il cesse d'être appréciable. On peut donc concevoir un assemblage de tubes capillaires assez nombreux pour que leurs sections réunies constituent une large surface, tandis que cependant chaque tube individuel est trop étroit pour permettre un écoulement sensible de gaz, même sous pression. Une masse solide et poreuse peut parfaitement présenter ces mêmes conditions de difficulté de pénétration comme l'agrégation dė tubes capillaires, et en effet cet état de porosité paraît être réalisé d'une manière plus ou moins approximative par toutes les masses minérales résultant d'une agrégation de particules légère et peu compacte, telle que la chaux vive, le plâtre, le stuc, la craie, l'argile calcinée, les poudres terreuses non cristallines ana-

logues à l'hydrate de chaux ou à la magnésie qui ont été comprimées par une pression énergique; mais c'est le graphite artificiel qui présente peut-être au plus haut degré cet état de porosité.

3. Une plaque de graphite artificiel, quoiqu'elle paraisse pratiquement impénétrable aux gaz sous le rapport des deux genres de passage que nous venons de décrire, est peut-être facilement traversée par l'effet du mouvement moléculaire ou de diffusion des gaz. On le démontre en comparant le temps nécessaire pour le passage de volumes égaux de différents gaz soumis à une pression constante. Déjà antérieurement on avait trouvé les nombres suivants pour le passage, à travers un tube de verre capillaire, de volumes égaux d'oxygène, d'hydrogène et d'acide carbonique placés dans les mêmes conditions de pression et de température.

Temps exigé pour la transpiration capillaire.

Oxygène.........	1
Acide carbonique ..	0,72
Hydrogène........	0,44

Le passage des mêmes gaz sous la pression d'une colonne de mercure de 100 millimètres de hauteur, ayant été maintenant observé en faisant usage d'une plaque de graphite artificiel de $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur, donne les résultats suivants :

Temps employé pour le passage moléculaire.

		Racine carrée de la densité. (Oxygène = 1.)
Oxygène.........	1	1
Acide carbonique..	1,1886	1,1760
Hydrogène.......	0,2472	0,2502

Il paraît d'après cela que la durée du passage à travers

la plaque de graphite ne présente aucune relation avec le temps exigé pour la transpiration capillaire de ces mêmes gaz, temps que nous avons indiqué plus haut.

Les chiffres observés se rapprochent en outre beaucoup de ceux que fournit le calcul, en prenant pour base la racine carrée des densités des trois gaz, comme le montre le dernier tableau, et jusque-là ils s'accordent avec les *temps de diffusion* théoriques qui sont généralement attribués à ces mêmes gaz.

Pour multiplier les expériences en les variant, on dispose la plaque de graphite de manière à faire pénétrer les gaz dans le vide de Torricelli, en les soumettant en conséquence à la pression entière de l'atmosphère.

Des volumes égaux de gaz exigèrent pour la pénétration les temps suivants :

	Temps.	Racine carrée de la densité.
Oxygène...........	1	1
Air atmosphérique...	0,9501	0,9507
Acide carbonique....	1,1860	1,1760
Hydrogène.........	0,2505	0,2502

Cette pénétration des gaz à travers les pores de la plaque de graphite paraît être due à leur mouvement moléculaire propre, sans que les phénomènes de transpiration y prennent la moindre part.

Elle semble offrir l'exemple le plus simple possible du mouvement moléculaire ou de diffusion. Ce résultat doit être attribué à la porosité d'une si admirable finesse de la plaque de graphite. Les pores ou canaux paraissent être assez petits pour empêcher complétement la transpiration et le passage en masse.

On pourrait comparer le graphite à une espèce de tamis moléculaire qui ne laisse passer que des molécules.

Avec une plaque en *stuc*, la pénétration des gaz sous pression est très-rapide, et les volumes d'air et d'hydrogène qui passent dans le même temps sont dans le rapport de

1 à 2,891. Ce dernier nombre se rapportant à l'hydrogène est intermédiaire entre le volume de transpiration = 2,04 et celui de diffusion = 3,8, et indique que le passage des gaz à travers le stuc n'est point un résultat simple (le résultat d'une cause unique), mais la résultante de deux causes réunies.

Avec une plaque de *biscuit* d'une épaisseur de $2^{mm},2$, le volume d'hydrogène (l'air étant = 1) atteignit 3,754, se rapprochant donc beaucoup de 3,8, nombre exprimant l'effet du mouvement moléculaire. Pour le même gaz, la rapidité de passage à travers le graphite paraît être très-approximativement proportionnelle à la pression.

On observe en outre que l'hydrogène pénètre dans le vide à travers la plaque de graphite avec sensiblement la même vitesse absolue que lorsque le même gaz se diffuse dans l'air; ce fait important démontre que la force d'impulsion est la même dans les deux cas.

La mobilité moléculaire peut donc être considérée comme identique avec le mouvement de diffusion des gaz; le passage d'un gaz dans le vide à travers une plaque poreuse, comme diffusion dans un seul sens ou une seule direction, c'est-à-dire comme diffusion simple, et la diffusion ordinaire ou le passage de deux gaz dans des directions opposées, comme diffusion double, composée ou réciproque.

Atmolyse. — Les considérations précédentes permettent de prévoir qu'on peut arriver à une séparation partielle d'un mélange de gaz et vapeurs de diffusibilités différentes, en permettant à ce mélange de se diffuser à travers une plaque de graphite dans le vide. Cette nouvelle méthode d'analyse présentant un caractère pratique et étant susceptible d'applications très-étendues, il paraît convenable de la distinguer par un nom spécial (*atmolyse*). La séparation sera d'autant plus considérable que la pression sera plus grande, et elle atteint son maximum en permettant aux gaz de se diffuser dans un vide presque parfait.

Un grand nombre d'expériences furent faites à ce point de vue ; les plus intéressantes sont sans doute celles qui ont rapport à la concentration de l'oxygène de l'air atmosphérique. Une certaine quantité d'air renfermée dans un ballon étant mise en communication avec le vide, à travers une plaque de graphite, l'azote devra passer plus rapidement que l'oxygène dans le rapport de 1,0668 à 1, et la proportion d'oxygène doit donc devenir plus forte dans l'air qui n'a pas encore quitté le ballon. En effet, l'augmentation de la proportion d'oxygène fut trouvée, lorsque le volume d'air du ballon s'était réduit de 1 volume :

A 0,5	volume, de.....	0,48	pour 100
A 0,25	»	0,98	»
A 0,125	»	1,54	»
A 0,0625	»	2,02	»

En d'autres termes, la quantité d'oxygène s'était accrue de 21 à 23,02 pour 100 dans le dernier seizième d'air restant dans le ballon.

Les plus remarquables effets de séparation furent produits au moyen du *tube atmolyseur*.

Il consiste tout simplement en un tuyau très-étroit en porcelaine ou en poterie non vernie, tel que par exemple un tuyau de pipe à fumer en terre de deux pieds de longueur, fixé au moyen de bouchons dans un tube en verre plus court et plus large, de manière à faire ressembler le tout à un réfrigérant de Liebig. Le tube en verre est mis en communication avec une machine pneumatique, de manière à maintenir le vide le plus complet possible dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes.

On dirige ensuite un courant d'air atmosphérique ou d'un mélange quelconque de gaz à travers le tuyau en terre de pipe, et on recueille les gaz à mesure qu'ils se dégagent de l'autre extrémité du tuyau. Le mélange de gaz ainsi atmolysé a évidemment diminué de volume, de toute la

quantité de gaz qui a passé, à travers les pores du tuyau en terre, dans le tube en verre et de là dans le récipient de la machine pneumatique. Plus le courant de gaz est lent dans le tuyau en terre, plus sera aussi considérable la perte en volume.

Mais par contre, dans le gaz recueilli, les éléments gazeux plus denses auront été concentrés dans un rapport arithmétique, pendant que le volume total du mélange aura été diminué dans un rapport géométrique. Dans l'une des expériences, la proportion d'oxygène dans l'air atmosphérique, qui avait traversé le tube atmolyseur, s'était élevée à 24,50 pour 100, constituant une augmentation de 16,7 pour 100 de la quantité totale d'oxygène existant normalement dans l'air.

En opérant avec des gaz où la différence de densité et de diffusibilité est aussi grande que celle qui existe entre l'oxygène et l'hydrogène, la séparation est évidemment beaucoup plus complète. Un mélange détonant de 2 volumes hydrogène et 1 volume oxygène, en passant par le tube atmolyseur, fournit de l'oxygène ne renfermant plus que 9,3 pour 100 d'hydrogène, et dans lequel on peut faire brûler une bougie sans provoquer d'explosion; en opérant avec un mélange de volumes égaux d'oxygène et d'hydrogène, la proportion de ce dernier gaz est aisément réduite de 50 à 5 pour 100.

Inter-diffusion, double diffusion des gaz. — La construction du diffusiomètre a reçu un perfectionnement important de la part de M. le professeur Bunsen, par l'addition d'un levier arrangé de manière à soulever ou à déprimer le tube dans la cuve à mercure.

Mais la masse de stuc faisant fonction de plaque poreuse dans son instrument semble être trop volumineuse, et susceptible de se détacher spontanément des parois du tube, lorsqu'elle est séchée à l'aide de la chaleur.

Cet illustre physicien ne paraît d'ailleurs plus attacher une extrême importance au nombre 3,4 qu'il avait obtenu pour l'hydrogène. Il est certainement assez remarquable que dans mes anciennes expériences les nombres trouvés dépassaient plutôt, au lieu d'en approcher seulement, le nombre théorique pour l'hydrogène, $\frac{1}{\sqrt{0,6926}} = 3,7994$.

En se servant de stuc comme diaphragme, les cavités de la plaque poreuse forment environ un quart du volume total et affectent sensiblement le nombre en question, suivant qu'elles sont ou ne sont pas comprises dans la capacité de l'instrument.

En commençant constamment la diffusion avec ces cavités remplies d'hydrogène, les nombres actuellement obtenus en employant une plaque de stuc de 12 millimètres d'épaisseur et séchée sans l'aide de la chaleur, les nombres trouvés furent 3,783, 3,8 et 3,739. Lorsque le volume des cavités du stuc était ajouté à la fois à l'air et à l'hydrogène, les nombres étaient 3,931, 3,949 et 3,883 lorsque cette addition n'était point faite à ces volumes.

La plaque de graphite, au contraire, à cause de son peu d'épaisseur, et du volume trop minime de ses pores pour qu'il soit nécessaire d'en tenir compte, ne présente point une pareille cause d'incertitude. Avec une plaque de graphite de 2 millimètres d'épaisseur, le nombre pour le passage de l'hydrogène dans l'air fut trouvé = 3,876, et celui pour l'hydrogène dans l'oxygène = 4,124 (au lieu de 4).

En employant une plaque de graphite de 1 millimètre d'épaisseur, l'hydrogène fournit le nombre 3,993, l'air étant 1. Avec une plaque de $0^{mm},5$ d'épaisseur, les nombres exprimant le rapport de l'hydrogène à l'air s'élevèrent à 3,984, 4,068 et 4,067. Une pareille divergence entre le nombre expérimental et le nombre théorique fut observée également en diffusant de l'hydrogène dans l'oxygène ou

dans l'acide carbonique, au lieu de le diffuser dans l'air. Toutes ces expériences furent faites au-dessus du mercure et avec des gaz desséchés.

On voit que les nombres de ces expériences se rapprochent plus de ceux de la théorie, lorsque la plaque de graphite est épaisse, et que la diffusion se fait par suite avec une grande lenteur. Lorsque la diffusion est très-rapide, comme cela arrive avec des plaques minces, il est possible qu'il se forme quelque chose de semblable à des courants dans les canaux du graphite, courants qui suivent la direction de l'hydrogène, et qui dans leur masse font rétrograder une petite quantité d'air ou du gaz plus lent quel qu'il soit.

On ne peut guère se rendre compte d'une autre manière de cette légère prédominance que le gaz plus léger et plus rapide semble toujours acquérir pendant la diffusion à travers un diaphragme poreux.

En dernier lieu, il apparaît que la mobilité moléculaire ou diffusive exerce une certaine influence sur l'échauffement des gaz par le contact avec des surfaces liquides ou solides chauffées.

C'est le contact des molécules gazeuses avec une surface possédant une température différente qui paraît être la condition du transport de la chaleur ou du mouvement calorique de l'une à l'autre.

Plus le mouvement moléculaire du gaz est rapide, plus sera fréquent le contact des molécules, plus aussi s'effectuera vite la communication de la chaleur. De là probablement le grand pouvoir refroidissant de l'hydrogène comparé à celui de l'oxygène ou de l'air. Les trois gaz possèdent à volume égal la même chaleur spécifique, mais un objet chaud placé dans de l'hydrogène est réellement touché 3,8 fois plus souvent que s'il se trouvait dans l'air, et 4 fois plus souvent que s'il était environné d'une atmosphère d'oxygène.

Dalton avait déjà attribué cette propriété refroidissante particulière de l'hydrogène à sa grande « mobilité. » Cette même propriété moléculaire de l'hydrogène le recommande pour l'application dans les machines à air où il s'agit de chauffer et de refroidir alternativement et rapidement des volumes enfermés de gaz.

APPLICATION DE LA THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR à la discussion des expériences de M. Regnault SUR LA COMPRESSIBILITÉ DES GAZ;

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes.

J'ai démontré il y a plusieurs années, en m'appuyant sur le principe de l'égalité de rendement, une formule qui renferme les lois destinées à remplacer, pour les gaz, celles de Mariotte et de Gay-Lussac. Lorsque la température demeure constante, les volumes ne sont inversement proportionnels aux pressions qu'après qu'on les a tous augmentés d'une quantité *constante* c qui les complète et que j'appelle covolume. La relation à laquelle je suis parvenu est, en prenant pour unité le volume à 0 degré et sous la pression 760,

$$(1) \qquad \frac{p}{760} \cdot \frac{v+c}{1+c} = (1+\alpha t);$$

elle donne pour deux expériences faites à la même température l'équation

$$pv + pc = p'v' + p'c,$$

d'où l'on déduit la valeur du covolume

$$(2) \qquad c = \frac{pv - p'v'}{p' - p}.$$

En multipliant par la fraction $\frac{760}{p'v'}$, qui diffère très-peu de l'unité, on obtient une autre valeur suffisamment approchée

$$(3) \qquad c = \frac{760}{p'-p}\left(\frac{pv}{p'v'} - 1\right),$$

dans laquelle figure la fonction de M. Regnault, $\frac{pv}{p'v'} - 1$, qui doit être, ainsi que la différence $pv - p'v'$, proportionnelle à $p' - p$, et non pas nulle comme le veut la loi de Mariotte, applicable seulement aux gaz dont le covolume est négligeable. Je n'ai pu encore fixer la valeur de ce complément, généralement très-petit, que pour quelques gaz, et cela eût même été impossible sans les progrès si remarquables que M. Regnault a fait faire à l'art des expériences. Quant aux autres gaz, la proportionnalité dont il vient d'être question ne se montre point dans les résultats connus; elle est altérée par deux causes d'erreurs.

La première, l'action condensante des surfaces, peut être jusqu'à un certain point étudiée analytiquement; mais il y a lieu à distinguer deux cas : celui où le gaz est éloigné de son point de liquéfaction, et celui où il en est assez voisin pour que l'attraction en change l'état. Dans le premier cas, que je considère seul ici, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac donnent une approximation plus que suffisante; leur simplicité doit donc porter à en faire usage.

Soient D' la densité du solide par rapport à l'eau, D la densité normale du gaz relativement à l'air, et par conséquent $\frac{1,3\text{D}p}{1+\alpha t}$ sa densité par rapport à l'eau. L'attraction du solide sur une molécule gazeuse, à la distance r, est évidemment proportionnelle au produit des densités par une fonction de cette distance; elle est d'ailleurs proportion-

nelle à l'accroissement de pression et l'on a

$$(4) \qquad dp = -\frac{DD'p}{1+\alpha t}\varphi' r . dr$$

ou, en intégrant depuis ∞ jusqu'à r et appelant p_0 la pression loin de la surface,

$$(5) \qquad p = p_0 e^{\frac{DD'}{1+\alpha t}(\varphi\infty - \varphi r)}.$$

Au contact cette équation devient

$$(6) \qquad p_1 = p_0 e^{\frac{DD'}{1+\alpha t}(\varphi\infty - \varphi o)} = p_0 A^{\frac{DD'}{1+\alpha t}},$$

A ayant la même valeur pour tous les corps.

Si nous considérons maintenant le poids x du gaz dissimulé dans une tranche d'épaisseur dr, c'est-à-dire l'excès du poids de cette tranche sur celui d'un même volume de fluide situé loin de la surface, il est évidemment proportionnel à $\frac{D(p-p_0)dr}{1+\alpha t}$,

$$(7) \qquad dx = -\frac{BD(p-p_0)}{1+\alpha t}dr.$$

En substituant la valeur (5) de p, on arrive à l'équation

$$(8) \qquad x = \frac{BDp_0}{1+\alpha t}\int_r^\infty \left[e^{\frac{DD'}{1+\alpha t}(\varphi\infty - \varphi r)} - 1\right]dr,$$

et le poids total s'obtient en faisant $r = 0$; il est

$$(9) \qquad x_0 = \frac{BDp_0}{1+\alpha t}F\left(\frac{DD'}{1+\alpha t}\right).$$

Si D, D' et t varient de telle sorte que $\frac{DD'}{1+\alpha t}$ ne change point, les équations précédentes conduisent à plusieurs lois utiles :

1° Le rapport des pressions, en un point où l'attraction est efficace et loin du solide, est constant;

2° Le poids du fluide dissimulé par décimètre carré est proportionnel à la pression loin de la surface;

3° Il est proportionnel à la densité normale du gaz;

4° Il est en raison inverse du binôme de dilatation.

Dans la plupart des expériences faites jusqu'ici, le corps solide employé était le verre et D' était à peu près invariable. Pour comparer l'hydrogène pris à o degré et sous une atmosphère, à l'azote par exemple, il faut prendre ce dernier gaz à une température qui donne

$$\frac{0,972}{1+\alpha t}=0,06926,$$

c'est-à-dire à 3577 degrés. Si on l'a chauffé à volume constant en partant des circonstances normales, les poids dissimulés seront dans le rapport de 0,972 à 0,06926. Pour qu'ils soient égaux, l'azote devrait encore être amené à une densité quatorze fois plus faible, et il y a tout lieu de présumer que, pour l'hydrogène, l'action condensante des surfaces doit être difficilement appréciable à la balance. Quand l'acide carbonique ne se liquéfie pas, il faut le prendre à 144 degrés pour qu'il soit comparable avec l'air à o degré.

La seconde cause d'erreurs consiste en ce que le mercure, en montant dans les tubes au moment de la compression des gaz, ne s'applique pas exactement contre le verre; une petite couche de fluide *non raclé* sépare ces deux substances, et elle n'est pas toujours négligeable. Si on appelle y le rapport de son poids au poids total du gaz, et si on néglige les termes du second degré par rapport à c et y, la relation (3) devient, en conservant p' pour désigner la valeur observée,

$$(10)\qquad c=\frac{760}{p'-p}\left(\frac{pv}{p'v'}-1\right)+\frac{760}{p'-p}y.$$

On voit que le gaz non raclé par le mercure tend à augmenter numériquement le covolume lorsqu'il est positif, et à le diminuer lorsqu'il est négatif.

Appliquons d'abord ce qui précède aux résultats que

donne M. Regnault dans le tome Ier de la relation de ses expériences, p. 148. Il y indique les poids $19^{gr},5396$, $9^{gr},5845$, $5^{gr},7345$ de l'acide carbonique contenu dans un ballon sous les pressions 760, 374,13, 234,17. Si on appelle P et P′ deux d'entre eux correspondant aux pressions p et p', la relation (2) devient

$$c = \frac{Pp' - P'p}{P'(p' - p)}. \tag{11}$$

Elle donne, en accouplant la première expérience successivement avec la seconde et la troisième,

$$c = 0,007065 \quad \text{et} \quad c = 0,007151.$$

La première valeur est déterminée dans des circonstances évidemment moins favorables, et il est étonnant qu'elle diffère aussi peu de la seconde. Cela tient en partie à ce que, dans cette manière d'étudier la loi de compressibilité à l'aide de la balance, on évite entièrement la seconde cause d'erreurs et on rend la première inefficace, puisque, d'après mon second théorème, les poids P et P′ subissent des altérations proportionnelles qui sont sans influence sur la valeur de c (11). Cette méthode me paraît la meilleure pour la mesure des covolumes; on aurait une grande précision en augmentant les différences de tension employées.

A la page 388, M. Regnault donne, dans la 9e colonne du troisième tableau, 38 valeurs que prend sa fonction pour l'acide carbonique étudié en le forçant à occuper dans un long tube 2 volumes, l'un double de l'autre, et cela sous des pressions très-variées. J'ai appliqué à ces résultats la formule (3), et j'ai trouvé des valeurs de c qui montrent une influence de la seconde cause d'erreurs qui croît irrégulièrement avec la pression; la première n'agit point encore ici, car le poids de l'air dissimulé reste constant quand la surface condensante et le volume diminuent, puisque la pression croît dans le même rapport.

J'ai calculé de la même manière 22 valeurs du covolume

de l'hydrogène, au moyen des nombres contenus dans la 9e colonne du cinquième tableau, p. 399; la moyenne est

$$-c = 0,000554,$$

et les écarts sont en général très-faibles. Il paraît que la fluidité bien connue de l'hydrogène s'oppose à ce qu'il en reste une couche appréciable entre le verre et le mercure.

Des résultats contenus dans le tome II, aux pages 235, 237, 238, 239, conduisent aux nombres 0,0012, 0,00175, 0,00202, 0,0064 pour les covolumes de l'air, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone et du protoxyde d'azote; mais les différences sont plus grandes, et ces valeurs non corrigées pour la seconde cause d'erreurs sont beaucoup moins sûres.

NUMÉROS des expériences.	$1 - \frac{pv}{p'v'}$	$p' - p$	COVOLUME de l'hydrogène.
1— 2	0,003893	5610	0,000527
2— 3	0,004062	5614	0,000550
5— 6	0,004027	5607	0,000546
6— 7	0,004046	5602	0,000549
9—10	0,004161	5606	0,000564
11—12	0,005303	7153	0,000563
12—13	0,005403	7156	0,000574
13—14	0,005364	7159	0,000569
14—15	0,005154	7157	0,000547
15—16	0,005263	7144	0,000560
16—17	0,005372	7156	0,000570
18—19	0,006742	9273	0,000553
19—20	0,006797	9273	0,000557
20—21	0,006848	9284	0,000561
21—22	0,006723	9284	0,000550
22—23	0,006692	9283	0,000548
24—25	0,007673	10517	0,000554
25—26	0,007627	10525	0,000551
26—27	0,007696	10512	0,000556
27—28	0,007616	10510	0,000551
28—29	0,007482	10520	0,000541
29—30	0,007515	10516	0,000543

NUMÉROS des expériences.	$\frac{pv}{p'v'} - 1$	$p' - p$	COVOLUME de l'acide carbonique.
1— 2	0,007597	752	0,00768
3— 4	0,007725	754	0,00779
5— 6	0,007636	753	0,00771
7— 8	0,008416	752	0,00851
9—10	0,007797	752	0,00788
10—11	0,007903	752	0,00799
12—13	0,012313	1374	0,00681
15—16	0,012940	1377	0,00714
17—18	0,013333	1375	0,00737
18—19	0,012751	1376	0,00704
20—21	0,018973	2082	0,00693
22—23	0,019014	2083	0,00694
24—25	0,019442	2083	0,00709
26—27	0,019465	2083	0,00710
28—29	0,028698	3017	0,00723
29—30	0,028494	3020	0,00717
32—33	0,029017	3020	0,00730
33—34	0,028517	3019	0,00718
36—37	0,028684	3020	0,00722
38—39	0,035040	3550	0,00750
39—40	0,034763	3552	0,00744
42—43	0,034929	3551	0,00748
43—44	0,034606	3554	0,00740
46—47	0,034763	3551	0,00744
48—49	0,045625	4452	0,00779
51—52	0,045760	4458	0,00780
52—53	0,045070	4459	0,00768
55—56	0,045685	4453	0,00780
57—58	0,066137	5972	0,00842
60—61	0,066101	5971	0,00841
62—63	0,084278	7099	0,00902
65—66	0,084680	7086	0,00908
66—67	0,084672	7092	0,00907
69—70	0,084310	7075	0,00906
71—72	0,099830	7825	0,00970
74—75	0,099588	7833	0,00967
76—77	0,099912	7837	0,00969
79—80	0,099459	7841	0,00964

SUR LE TRAVAIL MÉCANIQUE ET SES TRANSFORMATIONS;

PAR M. ATHANASE DUPRÉ,
Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes (1).

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉLIMINAIRES, NOTATIONS, LOIS.

1. Beaucoup de travaux remarquables ont été déjà publiés sur le sujet traité dans ce Mémoire, les savants se sont partagés en groupes soutenant les idées anciennes ou acceptant plus ou moins complétement les principes nouveaux; de là des méthodes de calcul variées et par suite des résultats peu concordants. Il m'a paru nécessaire, pour avancer la fin de ce grand débat, de partir sans restriction aucune des idées presque généralement admises aujourd'hui, d'en déduire des conséquences nombreuses, sans les appuyer sur les formules trouvées par des calculateurs encore imbus des idées anciennes, qu'ils y ont laissé pénétrer, quelquefois même sans s'en apercevoir. Cette méthode, que plusieurs ont adoptée et que d'autres ont qualifiée d'illogique, me semble inattaquable si on ne perd point de vue qu'une hypothèse ne peut finir par passer à l'état de vérité certaine qu'autant que les conséquences auxquelles elle conduit se vérifient toutes et qu'on démontre ensuite que, réciproquement, l'exactitude des déductions entraîne celle du principe.

Je m'appuierai, sans les décrire en détail ni les discuter, ce qui a été fait très-habilement à plusieurs reprises, sur les expériences fondamentales qui prouvent que toutes les fois que de la chaleur ou du travail mécanique se transforment l'un en l'autre, une calorie correspond à un nombre invariable E de kilogrammètres, quelles que soient les circonstances. Je sais ce qu'elles laissent à désirer; je connais les objections faites à la conclusion qui en a été tirée; mais,

(1) Présenté à l'Académie des Sciences le 19 mars 1860.

ainsi que je l'ai dit plus haut, je considère l'acceptation provisoire de ce principe fondamental comme indispensable aux progrès de cette partie importante de la mécanique théorique, et je laisse à chacun le soin de le prendre comme bien établi par ces expériences ou comme une hypothèse qu'elles rendent au moins très-probable. En voici l'énoncé :

Lorsque de la chaleur qui disparaît ne se transforme point en électricité, magnétisme, lumière, ou peut-être en quelque autre modification encore inconnue comme le serait la lumière si le Créateur nous avait refusé l'organe de la vue, elle équivaut exactement au travail produit, et réciproquement.

2. Quand un corps éprouve une modification thermique et non chimique, son volume peut rester invariable ou éprouver un changement.

Dans le premier cas, je désignerai par c la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré centigrade (thermomètre à air) la température d'un kilogramme de ce corps; c'est la capacité à volume constant. Les molécules ne changeant pas de distances et le corps ne pouvant agir au dehors, il n'y a ni travail extérieur ni travail intérieur; la chaleur donnée ou reçue a pour expression $Qc\delta$, si les circonstances permettent de ne pas tenir compte des variations de c avec la température; Q désigne le poids en kilogrammes et δ la variation de température.

Dans le second cas, la chaleur donnée ou reçue produit trois effets :

1° La variation de température;

2° Le travail extérieur;

3° Le travail intérieur;

et cette énumération conduit à trouver son expression avec facilité lorsqu'on admet les lois de Mariotte et de Gay-Lussac comme suffisamment approchées pour une première

approximation (*). Je désignerai le travail intérieur par T en y joignant des indices marquant les températures extrêmes : $T_t^{t'}$ est le travail total pour un kilogramme passant de t^o à t'^o à pression constante, sous la pression atmosphérique, par exemple. On conçoit facilement, au reste, que cette notation peut servir, et on en verra des exemples, à exprimer le travail moléculaire correspondant à un changement de volume produit par une cause autre que la chaleur : si un kilogramme de mercure, soumis à deux pressions différentes, prend sans changer de température les volumes qu'il aurait, sous la pression atmosphérique, à t^o et t'^o, le travail intérieur total a encore pour expression $T_t^{t'}$, car ce travail dépend uniquement du changement de distance des atomes et non de la cause de ce changement.

On peut diminuer considérablement la difficulté que présente, dans beaucoup de cas, la recherche des trois parties de l'expression de la chaleur donnée ou reçue par un corps, en remarquant que la première est nulle pendant le passage de l'état solide à l'état liquide ou de l'état liquide à l'état gazeux, et que la dernière est *négligeable* dans les gaz, puisque, en décuplant de volume, ils ne changent pas finalement de température lorsqu'on ne leur fait accomplir aucun travail extérieur; dans cette expérience, on observerait un abaissement de température si les atomes n'étaient pas assez écartés déjà pour qu'un accroissement de distance nouveau correspondît à un travail intérieur négligeable. Enfin le travail extérieur, que j'appellerai travail atmosphérique quand les corps changeront de volume sous la pression $0^m,76$, est toujours facile à calculer par les règles con-

(*) Dans une seconde approximation je ferai connaître les lois qui doivent les remplacer ainsi que les résultats qu'on obtient en ne supposant plus les capacités constantes et en tenant compte du travail intérieur dû aux changements de température en même temps que des petites quantités négligées d'abord.

nues et très-souvent négligeable ; c'est environ un $\frac{1}{100\,000}$ de calorie pour 1 kilogramme d'eau s'échauffant de 1 degré dans les circonstances ordinaires.

3. Pour montrer tout de suite l'utilité de ces remarques, considérons le passage de 1 kilogramme d'un corps de l'état liquide à l'état de vapeur à la température t, et désignons par L_t la chaleur latente. Puisque la température ne varie pas, la chaleur reçue par le corps a une expression composée de deux parties seulement :

$$(1) \qquad EL_t = T_t^{vap} + \frac{P(1+\alpha t)}{1,3D}.$$

Ici T_t^{vap} désigne des kilogrammètres. Je supposerai quelquefois cette quantité exprimée en calories, mais il n'y aura jamais de doute possible : E est l'équivalent mécanique de la chaleur. La première partie est suffisamment déterminée par la connaissance de la température t ; car le corps, une fois parvenu à l'état de vapeur, peut changer de volume n'importe par quelle cause, sans qu'il y ait un travail intérieur appréciable, de sorte que son volume est désormais indifférent. Quant à la seconde partie, elle résulte d'un calcul ordinaire et facile : supposons, pour fixer les idées, le kilogramme de liquide contenu dans un vase invariable, ayant pour base 1 mètre carré ; admettons qu'il pousse un piston pendant qu'il se gazéifie ; $P = 10339,6$ kilogrammes étant la pression sur 1 mètre carré lorsque la tension est capable de faire équilibre à une colonne de 0,76, elle sera

$$\frac{Ph}{0,76}$$

dans le cas actuel, en appelant h la mesure de la tension maximum à t^o. Pour obtenir le travail extérieur produit, il faut la multiplier par l'espace parcouru, qui est ici le volume de la vapeur considéré comme abstrait, puisqu'elle

occupe un cylindre de base 1, et que le volume du liquide est négligeable par rapport à celui de la vapeur. Or ce volume a pour expression

$$\frac{1 + \alpha t}{1,3\mathrm{D}} \cdot \frac{0,76}{h},$$

D désignant la densité de la vapeur par rapport à l'air. $1^{\text{kil}},3$, ou plus exactement 1,29318, est le poids de 1 mètre cube d'air à 0 degré et sous la pression $0^{\text{m}},76$.

Pour le même liquide à la température t', on a la nouvelle équation

$$\mathrm{E}\mathrm{L}_{t'} = \mathrm{T}_{t'}^{\text{vap}} + \frac{\mathrm{P}(1 + \alpha t')}{1,3\mathrm{D}},$$

et, en retranchant, on trouve la relation

$$(2) \qquad \mathrm{T}_t^{t'} = \mathrm{E}(\mathrm{L}_t - \mathrm{L}_{t'}) + \frac{\mathrm{P}\alpha(t' - t)}{1,3\mathrm{D}}$$

qui permet de calculer le travail moléculaire ou intérieur total pour 1 kilogramme passant de t° à t'°, lorsqu'on connaît les deux chaleurs latentes correspondantes à ces températures.

Maintenant désignons par c' la capacité du liquide telle qu'on la conçoit ordinairement, c'est-à-dire à pression constante; la chaleur employée à faire passer le corps sous la pression atmosphérique de t° à t'° est $c'(t' - t)$; elle a pour expression $c(t' - t) + \frac{\mathrm{T}_t^{t'}}{\mathrm{E}}$ puisque le travail extérieur est négligeable, et, en rapprochant de l'équation (2) la valeur qui en résulte pour $\mathrm{T}_t^{t'}$, on arrive ainsi à

$$(3) \qquad \mathrm{T}_t^{t'} = (c' - c)(t' - t)\mathrm{E}$$

$$(4) \qquad c' - c = \frac{\mathrm{L}_t - \mathrm{L}_{t'}}{t' - t} + \frac{\mathrm{P}\alpha}{1,3\mathrm{DE}}.$$

L'équation (3), quand on y fait $t' = t + 1$, exprime que la capacité à volume constant c, la seule qui mérite ce nom puisque seule elle indique une quantité de chaleur existant réellement dans le corps, n'est surpassée par la capacité c' telle que la définissent et la mesurent les physiciens, que de la quantité précisément correspondante au travail moléculaire intérieur effectué ; on aurait pu l'écrire immédiatement, c'est une application du principe fondamental (§ 1).

L'équation (4) permet, lorsqu'on connaît les chaleurs latentes, de calculer c, que les expérimentateurs les plus habiles n'ont pu déterminer par des observations directes.

4. Lorsqu'on considère un corps gazeux ou une vapeur ayant c pour capacité vraie ou à volume constant, kc pour capacité à pression constante, et qu'on applique le principe fondamental, on arrive tout de suite à l'équation

$$kc = c + \frac{P\alpha}{1,3\,DE} \tag{5}$$

déjà connue. Elle exprime que la chaleur fournie à un gaz pour élever sa température de 1 degré à pression constante se compose de la chaleur c, qui sert véritablement à élever la température, plus de la chaleur transformée en travail extérieur qu'on nomme à tort chaleur latente puisqu'elle n'existe plus à l'état de chaleur.

Les expériences de M. Regnault ont montré, contrairement à ce qui avait été déduit des anciennes idées sur la chaleur, que la capacité des gaz à pression constante kc est sensiblement indépendante de la température et de la pression ; l'équation (5) fait voir qu'il en est de même par conséquent pour la capacité vraie c.

On peut remarquer aussi que la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré, à pression constante, la température de 1 mètre cube d'un gaz simple quelconque

dans les circonstances normales, a pour expression le second membre de l'équation (5) multiplié par 1,3 D, c'est-à-dire

$$1,3\,Dc + \frac{P\alpha}{E}.$$

Elle est constante d'après la loi de Dulong; il en est donc de même de 1,3 Dc, quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 mètre cube d'un gaz simple quelconque à volume constant.

Pour un décalitre, cette quantité correspond à fort peu près à 1 kilogrammètre, et il serait commode de la prendre pour unité de chaleur afin de simplifier les calculs si l'emploi des gaz chauds venait à prévaloir en mécanique.

5. Dans tout changement thermique, la chaleur transformée en travail ou en force vive dépend des circonstances extérieures, qui peuvent beaucoup varier; à cause de cela, il me semble préférable, dans la recherche des lois relatives aux capacités, de considérer les capacités à volume constant afin d'éliminer ce qui est étranger à l'élévation de température.

Lorsqu'un gaz n'est pas simple, on peut considérer d'abord un mélange de ses éléments capable de former après la combinaison 1 mètre cube du composé dans les circonstances normales; d'après la loi de Dulong, on trouve très-facilement la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température. Par exemple, 1 mètre cube d'hydrogène et $\frac{1}{2}$ mètre cube d'oxygène exigent, c étant la capacité de l'air à volume constant, $1,5 \times 1,3\,c$, et il en serait de même si le mélange était amené à 1 mètre cube par un changement de pression. Il n'est pas évident, sans doute, qu'après la combinaison il faudra précisément la même quantité de chaleur pour une même élévation de température, mais cette hypothèse est la plus simple et la plus probable, *à priori*, quand on regarde la chaleur comme la somme des forces vives des molécules. Elle conduit à

l'expression de la capacité à volume constant d'une substance gazeuse quelconque,

$$\frac{cv}{D}, \tag{6}$$

v désignant le nombre des volumes des éléments nécessaires pour former un volume du corps considéré; pour l'acide chlorhydrique, par exemple, c'est 1 comme pour tout gaz simple.

Il est facile d'obtenir ensuite, au moyen de l'équation (5), la capacité à pression constante, et de la comparer avec la valeur trouvée par l'observation. J'ai obtenu pour plusieurs gaz et vapeurs des vérifications satisfaisantes.

SECONDE PARTIE.

THÉORIE DES MACHINES THERMIQUES. — LOIS NOUVELLES. — VÉRIFICATIONS.

6. Sans préciser en aucune manière ce en quoi consiste la chaleur, il n'est pas possible aujourd'hui (alors même qu'on douterait de la constance du nombre E) de refuser d'admettre sa transformation en travail ou en force vive. Il en résulte évidemment que la chaleur est elle-même une force vive qui ne peut résider que dans les molécules des corps ou dans les molécules d'un fluide particulier logé dans les pores. Ne voulant rien supposer que l'on puisse contester, je laisse cette question indécise aussi bien que ce qui a rapport à la nature des mouvements très-peu étendus des molécules. Quoi qu'il en soit, il est évident qu'une machine thermique ne peut être parfaite, c'est-à-dire ne peut permettre d'éviter toute perte de force vive, qu'autant qu'on s'abstient d'y mettre en contact des corps présentant des différences de température ou de tension finies; les

(*) Une différence de tension cause des chocs après lesquels il y a contact entre des corps de températures différentes, et on peut supprimer la seconde condition comme contenue dans la premiere.



corps chauds ne doivent s'y refroidir que par degrés insensibles, et c'est pour n'avoir pas respecté ce principe qu'on n'a pu ariver à une comparaison complétement satisfaisante entre les diverses machines thermiques, en particulier entre les machines à vapeur et les machines à gaz chauds. On verra plus loin que, contrairement à ce qui a été avancé à diverses reprises, elles ne sont ni plus ni moins avantageuses théoriquement les unes que les autres. Je supposerai des corps parfaitement perméables et d'autres complétement imperméables à la chaleur, afin d'établir d'abord la théorie pure; j'admettrai aussi qu'au moyen de toiles métalliques ou de tuyaux, en nombre extrêmement grand, environnés de liquide, on peut enlever à un corps toute la chaleur qui l'avait porté de t_1° à $t_2^\circ > t_1$; c'est ce que j'appellerai emmagasiner la chaleur de t_2 à t_1 uniformément. Enfin, si on dispose d'un nombre quelconque de calories à la température constante t_2, on pourra aussi les emmagasiner sans les céder à des corps de températures décroissantes, en les employant, par exemple, à produire à t_2° une vapeur qui par sa condensation les rendra au besoin. Tout cela sera supposé pouvoir être effectué sans perte, et les résistances nuisibles, le frottement, etc., seront aussi supposées négligeables. Quoiqu'il soit impossible aux praticiens de réaliser ces conceptions d'une manière absolue, et que des raisons de commodité puissent rendre préférables les unes aux autres des machines thermiques de même valeur théorique, il n'en est pas moins très-utile d'établir la théorie pure, non-seulement pour l'avancement de la science et la découverte des lois qui régissent la matière, mais encore pour la pratique elle-même qui voit dans quelle direction elle peut espérer de plus grands avantages.

7. A quelques exceptions près, dans les machines thermiques parfaites l'ordre des opérations peut être renversé, et ces machines peuvent servir indifféremment pour obtenir de la chaleur si on leur donne du travail, ou du travail

si on leur donne de la chaleur; les calculs faits pour l'un de ces deux cas sont exactement applicables au cas inverse. Prenons pour premier exemple une machine à produire, au moyen de la compression d'un gaz, de la chaleur à température constante t_2, supérieure à la température ambiante t_1 et non du froid en même temps. Supposons 1 kilogramme d'un gaz renfermé dans un corps de pompe invariable ayant 1 mètre carré pour base; soit x la longueur ou le volume qui, considéré comme abstrait, est exprimé par le même nombre; soit h la tension et t la température à un instant quelconque. En remarquant que le volume est $\frac{1}{1,3\,D}$ à 0 degré et sous la pression 0,76, si on désigne par D la densité, on tire des lois connues

$$\frac{hx}{0,76} = \frac{1 + \alpha t}{1,3\,D}. \tag{7}$$

Premier mouvement. — A l'aide du travail fourni par un moteur et d'un communicateur à volant, on comprime pour atteindre la température $t_2 = t_1 + \delta$; le travail total dépensé se transforme en chaleur et a pour expression en calories $c\delta$, c étant la capacité vraie, c'est-à-dire à volume constant, du gaz employé. Le travail élémentaire est $-\frac{P\,dx}{0,76\,E}$; il égale la chaleur $c\,dt$ qui en résulte, ce qui donne, en substituant la valeur de h tirée de l'équation (7),

$$-\frac{P\alpha(1 + \alpha t)}{1,3\,DEc} \cdot \frac{dx}{x} = \alpha\,dt$$

ou, à cause de la relation (5),

$$-(k - 1)\frac{dx}{x} = \frac{\alpha\,dt}{1 + \alpha t}.$$

En appelant x_1 la valeur de x qui correspond à la température ambiante t_1 et x_2 celle qui correspond à la tempé-

rature finale t_2 et intégrant, on trouve sans difficulté

$$(8)\qquad (k-1)\log\frac{x_1}{x_2}=\log\frac{1+\alpha t_2}{1+\alpha t_1}=\log(1+\alpha_1\delta),$$

α_1 représentant, pour abréger, la fraction $\frac{\alpha}{1+\alpha t_1}$; α_1 se réduit à α dans le cas particulier où $t_1=0$, pour lequel est calculé le tableau suivant; alors δ se confond aussi avec t_2. Cette équation montre que la tension primitive et la quantité de gaz sont sans influence sur la température produite. Avec $k-1=0,4$, voici les résultats qu'on obtient en représentant x_1 par 100.

x_2	t_2	x_2	t_2	x_2	t_2
99	1°,1	91	10°,5	20	246°,2
98	2,2	90	11,7	10	412,0
97	3,3	80	25,4	5	630,7
96	4,5	70	41,8	4	715,0
95	5,6	60	61,8	3,5	769,1
94	6,8	50	86,8	3	835,4
93	8,0	40	120,6	2,5	919,2
92	9,2	30	168,6	2	1030,5

Ils sont très-différents de ceux que donne la formule trouvée sans tenir compte de la conversion du travail en chaleur; malheureusement je ne connais aucune série d'expériences faites dans des conditions convenables pour qu'on puisse les soumettre à des vérifications satisfaisantes (*).

Second mouvement. — On continue à comprimer jusqu'à un volume donné x_3; mais on emmagasine, à température constante t_2, la chaleur à mesure qu'elle se produit. Le travail élémentaire est $-\frac{Ph\,dx}{0,76E}$ ou $-\frac{P(1+\alpha t_2)}{1,3DE}\cdot\frac{dx}{x}$ en substituant la valeur de h fournie par l'équation (7) quand

(*) Depuis la présentation de ce Mémoire à l'Académie j'ai fait avec M. Malaguti des expériences pour combler cette lacune (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 359).

on y fait $t = t_2$. Le travail total de x_2 à x_3 est, à cause de la relation (5),

$$(9) \qquad \frac{1 + \alpha t_2}{\alpha} \cdot M(k-1)c \log \frac{x_2}{x_3}.$$

M, dont le logarithme est 0,3622157, permet d'employer le logarithme ordinaire au lieu du logarithme népérien. Cette formule conduit à la loi que Dulong a constatée par expériences, relativement aux quantités de chaleur produites par la compression de diverses substances gazeuses considérées à une même température et sous une même pression.

Troisième mouvement. — On laisse dilater jusqu'à ce que la température soit passée de t_2 à t_1 et le volume de x_3 à x_4; le travail égale la chaleur $c\delta$ qui disparaît, et on retrouve ce qui a été dépensé dans le premier mouvement, de sorte qu'on peut ne tenir compte ni de l'un ni de l'autre. Le volume x_4 se trouve, comme x_2 dans le premier mouvement, au moyen de l'équation

$$(10) \qquad (k-1)\log \frac{x_4}{x_3} = \log(1 + \alpha_1 \delta)$$

qu'on peut même écrire par analogie. La comparaison de (10) avec (8) montre qu'on a

$$(11) \qquad \frac{x_1}{x_2} = \frac{x_4}{x_3} \quad \text{ou} \quad \frac{x_2}{x_3} = \frac{x_1}{x_4}.$$

Quatrième mouvement. — On laisse dilater le gaz, qui passe du volume x_4 au volume x_1; mais on le maintient à la température t_1 au moyen des corps ambiants qui lui fournissent de la chaleur; ceci a la plus grande analogie avec ce qui se passe pendant le second mouvement, et on trouve de même pour travail transmis au volant

$$M(k-1)c\,\frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} \log \frac{x_1}{x_4},$$

ou

$$(12) \qquad M(k-1)c\,\frac{1 + \alpha t_1}{\alpha} \log \frac{x_2}{x_3}.$$

Après ce quatrième mouvement tout recommence. On peut concevoir derrière le piston un vide ou l'atmosphère dont le travail se détruit finalement, ou encore supposer une machine à double effet; mais cela n'offre aucune importance pour la théorie.

En fin de compte, la dépense de force vive du volant, estimée en calories, est l'excès de (9) sur (12), ou

$$(13) \qquad M(k-1)c\delta . \log \frac{x_2}{x_3}.$$

Le rendement de la machine, c'est-à-dire le rapport R du travail dépensé par le moteur estimé en calories, à la chaleur emmagasinée et disponible, est $M(k-1)c\delta . \log \frac{x_2}{x_3}$ divisé par $M(k-1)c\frac{1+\alpha t_2}{\alpha}\log\frac{x_2}{x_3}$, ou

$$(14) \qquad R = \frac{\alpha\delta}{1+\alpha t_2} = \frac{\alpha_1\delta}{1+\alpha_1\delta}.$$

Conclusion. — Pour obtenir au moyen d'une telle machine un certain nombre de calories à température constante t_2, il faut dépenser une quantité de travail qu'on obtient en multipliant par R, et aussi par E quand on veut l'exprimer en kilogrammètres; ce même rapport doit être employé dans la machine inverse.

Tableau des valeurs de R *et* $\frac{1}{R}$ *pour* $t_1 = 0$ *et* $t_2 = \delta$.

t_2	R	$\frac{1}{R}$	t_2	R	$\frac{1}{R}$	t_2	R	$\frac{1}{R}$
1	0,0036	273,5	90	0,25	4,03	190	0,41	2,43
5	0,018	55,5	100	0,27	3,72	200	0,42	2,36
10	0,035	28,25	110	0,29	3,48	250	0,48	2,09
20	0,068	14,62	120	0,31	3,27	300	0,52	1,91
30	0,093	10,08	130	0,32	3,10	350	0,56	1,78
40	0,128	7,81	140	0,33	2,95	400	0,59	1,68
50	0,155	6,45	150	0,35	2,82	500	0,64	1,54
60	0,18	5,54	160	0,37	2,70	600	0,68	1,45
70	0,20	4,89	170	0,38	2,60	700	0,71	1,39
80	0,23	4,40	180	0,39	2,51	800	0,74	1,34

En considérant ce tableau on peut être surpris au premier moment de voir que, quand il s'agit de porter un corps de 0 à 10 degrés avec une quantité de travail correspondante à une calorie, on peut obtenir théoriquement 28,25 calories, tandis qu'on a trouvé très-beau le résultat de MM. Mayer et Beaumont qui obtenaient par le frottement un résultat cinquante fois moindre. Mais il ne faut pas perdre de vue que la machine de ces messieurs servait à transformer le travail en chaleur, et qu'en conséquence elle ne pouvait rendre théoriquement que 1 pour 1, et beaucoup moins en pratique ; tandis que dans celle dont il vient d'être question, outre une calorie qui provient théoriquement de la transformation du travail en chaleur lorsqu'on a dépensé E kilogrammètres, il y a $\frac{1}{R} - 1$ calories emmagasinées qui sont fournies par les corps ambiants. Pour les faibles différences de température, cette machine mérite plutôt le nom de machine *à déplacer* la chaleur que celui de machine destinée à en produire par la transformation du travail. Au reste, le tableau fait voir qu'elle est très-avanta-

geuse dans un sens pour les faibles différences, et dans le sens contraire pour les grandes; si on veut obtenir du travail en lui donnant de la chaleur, il faut employer des différences de température aussi grandes que possible.

8. Second exemple. — Même machine employée à produire de la chaleur répartie uniformément de t_1 à t_2 et non du froid en même temps.

Premier mouvement. — On comprime comme dans le cas précédent; mais on emmagasine ensuite la chaleur $c\delta$ de t_2 à t_1 uniformément; l'équation (8) donne toujours le rapport du volume primitif x_1 au volume x_2 auquel il faut amener le gaz.

Second mouvement. — On laisse dilater en maintenant la température t_1 au moyen de la source indéfinie de chaleur ambiante (air atmosphérique ou eau, par exemple) qui fournit le nombre de calories nécessaires pour compenser le travail produit. Le travail élémentaire a toujours pour expression

$$\frac{\mathrm{P}h\,dx}{0{,}76\,\mathrm{E}} \quad \text{ou} \quad \frac{\mathrm{P}(1+\alpha t_1)}{1{,}3\,\mathrm{DE}}\cdot\frac{dx}{x}.$$

En profitant de la relation (5) et intégrant, on trouve

$$\mathrm{M}(k-1)c\,\frac{1+\alpha t_1}{\alpha}\log\frac{x_1}{x_2},$$

qui devient

$$\frac{\mathrm{M}c}{\alpha_1}\log(1+\alpha_1\delta)$$

à cause de la relation (8). Dans l'intégration le volume est supposé redevenir ce qu'il était d'abord; cela est nécessaire pour que le jeu de la machine puisse se reproduire périodiquement.

Le rapport R′ du travail dépensé en fin de compte par le volant sur lequel agit le moteur, à la chaleur emmagasinée, est

$$\mathrm{R}' = 1 - \mathrm{M}\,\frac{\log(1+\alpha_1\delta)}{\alpha_1\delta}. \tag{15}$$

Conclusion. — Pour obtenir dans ces circonstances un nombre quelconque de calories, il faut dépenser un travail dont on obtient la valeur en multipliant par R′; dans la question inverse on multiplie par $\frac{1}{R'}$.

En développant le logarithme népérien, on voit que pour δ infiniment petit on a

$$R' = \frac{\alpha_1 \delta}{2} \quad \text{et} \quad R = \alpha_1 \delta.$$

R est double de R′; il en est de même à peu près jusqu'à 10 ou 20 degrés. Pour $t_1 = 0$ et $t_2 = \delta$ on obtient le tableau suivant :

t_2	R′	$\frac{1}{R'}$	t_2	R′	$\frac{1}{R'}$
5	0,0091	110,24	300	0,326	3,07
10	0,0181	55,25	400	0,385	2,60
20	0,035	28,57	500	0,432	2,31
50	0,082	12,2	600	0,472	2,12
100	0,148	6,75	700	0,505	1,98
200	0,250	4,00	800	0,533	1,88

Remarque. — Il y aurait lieu à considérer maintenant deux machines analogues aux deux précédentes et destinées à produire du froid; puis deux autres produisant en même temps de la chaleur et du froid; elles mériteraient encore le nom de machines à déplacer, surtout pour de faibles différences de température. Je supprime ces détails malgré leur importance pratique, parce qu'ils n'offrent aucune difficulté après ce qui vient d'être dit.

9. Troisième exemple. — Machine à vapeur théoriquement parfaite.

Premier temps. — Il est fourni à la chaudière qui est à t_2° une quantité de chaleur L_{t_2} pour vaporiser 1 kilogramme de li-

quide et donner (7) un volume de vapeur $x_2 = \frac{0,76(1+\alpha t_2)}{1,3\mathrm{D}h_2}$ qui pousse le piston et lui fait accomplir avant la détente un travail $\frac{\mathrm{P}h_2 x_2}{0,76\mathrm{E}}$ ou

$$(16) \qquad \mathrm{P}.\frac{1+\alpha t_2}{1,3\,\mathrm{DE}}.$$

Second temps. — Dans la détente ordinaire, le refroidissement produit la condensation d'une partie de la vapeur. Pour éviter cette imperfection, je suppose le corps de pompe parfaitement perméable et j'admets que la température est maintenue à la température t_2 jusqu'à ce qu'elle ait pris un volume x_3 qui sera déterminé un peu plus loin. Le travail élémentaire est toujours $\frac{\mathrm{P}\,hdx}{0,76\mathrm{E}}$ et l'équation (7) donne

$$\frac{h}{0,76} = \frac{1+\alpha t_2}{1,3\,\mathrm{D}x}.$$

On a donc pour le travail total, qui est nul quand $x = x_2$,

$$(17) \qquad \frac{\mathrm{MP}(1+\alpha t_2)}{1,3\,\mathrm{DE}}\log\frac{x_3}{x_2} \quad \text{ou} \quad \mathrm{M}(k-1)c\,\frac{1+\alpha t_2}{\alpha}\log\frac{x_3}{x_2}.$$

Troisième temps. — La détente continue jusqu'à ce que la température devienne t_1 et la tension h_1, ce qui est rendu compatible par un choix convenable de x_3; la vapeur ne reçoit pas de chaleur, le travail exécuté est $c\delta$. Si on reproduisait ce mouvement du piston en sens contraire, on passerait de $x_1 = \frac{0,76(1+\alpha t_1)}{1,3\,\mathrm{D}h_1}$ à x_3 et de t_1 à t_2; en appliquant la formule (8), qui convient pour tous les fluides élastiques, on a pour déterminer x_3 la relation

$$(18) \qquad (k-1)\log\frac{x_1}{x_3} = \log(1+\alpha_1\delta).$$

Quatrième temps. — Le kilogramme de vapeur est re-

foulé et condensé dans un réservoir dont la température est maintenue à t_1 par les corps environnants qui enlèvent la chaleur L_{t_1} à mesure qu'elle se produit. Comme cette chaleur provient en grande partie de $T_{t_1}^{vap}$, elle est beaucoup supérieure au travail dépensé par le volant, qui a seulement pour valeur

$$(19) \qquad \frac{P(1 + \alpha t_1)}{1,3\,DE};$$

on l'écrit par analogie avec (16).

Cinquième temps. — Le kilogramme d'eau à t_1° est reporté dans la chaudière après avoir reçu pour repasser à t_2° la quantité de chaleur

$$(20) \qquad c'\delta,$$

c' désignant la capacité ordinaire à l'état liquide.

Conclusion.—Le travail disponible dans le volant, après une période complète comme celle qui vient d'être étudiée, est la somme des travaux favorables pendant les trois premiers temps, diminuée du travail défavorable qui a lieu pendant le quatrième temps, c'est-à-dire, en réduisant,

$$kc\delta + M(k-1)c\frac{1+\alpha t_2}{\alpha}\log\frac{x_3}{x_2}.$$

Ce résultat, quand on y remplace $\frac{x_3}{x_2}$ par sa valeur, devient

$$(21) \quad kc\delta + Mc\frac{1+\alpha t_2}{\alpha}\left[(k-1)\log\frac{h_2}{h_1} - k\log(1+\alpha_1\delta)\right].$$

10. Plusieurs savants ont admis que la chaleur ne peut être utilisée en mécanique qu'autant qu'elle réside dans un corps qui peut la céder à un autre corps de température plus basse, avec lequel il tend à se mettre en équilibre; je crois ce principe vrai, mais je ne l'admets pas comme évident. J'ai longtemps cherché à en donner une démonstration rigoureuse; j'espère qu'on ne lira pas sans intérêt

mon travail sur cette question, dont on sentira bientôt toute l'importance. En me demandant par quel moyen on pourrait transformer en travail des calories prises à l'air atmosphérique ou à l'eau de la mer par exemple, j'ai pensé à l'association de plusieurs machines à déplacement comme celles qui ont été prises pour exemples dans les paragraphes qui précèdent : mises en rapport avec l'arbre d'un même volant, une d'entre elles ou plusieurs en recevraient du travail qu'elles transformeraient en chaleur, tandis que cette chaleur communiquée à une ou plusieurs autres donnerait du travail qui serait transmis au volant. Un tel assemblage peut-il non-seulement marcher, mais donner encore un excédant de travail disponible ? Une réponse *à priori* me semble impossible, car on ne voit pas pourquoi le rendement des deux parties serait exactement le même. S'il n'en est point ainsi, l'une est plus avantageuse pour produire de la chaleur, l'autre pour produire du travail, et si dans cette dernière le travail est plus grand, il en résulte seulement que l'appareil *entier* aura reçu finalement plus de chaleur des corps environnants, dans une de ses parties, qu'il ne leur en aura rendu dans l'autre. On aura obtenu un mouvement perpétuel non sans force, ce qui est absurde, mais aux dépens de la chaleur ambiante que la nature met partout à notre disposition en quantité indéfinie.

Ici se pose un dilemme qui me paraît mériter toute l'attention des savants :

Ou bien on verra un jour marcher *sans combustible* des machines thermiques qui mettront en jeu les opérateurs de toute espèce, chaufferont nos appartements, nous permettront de traverser plus facilement les déserts et les mers ;

Ou bien le rendement des deux parties d'un tel appareil est identiquement le même, et alors les machines à gaz chauds valent juste autant que les machines à vapeurs combinées ou non et que toutes les machines thermiques qu'on pourra inventer ; d'où il suit qu'il faut dans la pra-

tique considérer seulement la possibilité d'approcher plus ou moins de la perfection et la facilité d'exécution. De plus, en égalant le rendement théorique pour toutes sortes de machines et pour toutes valeurs de t_1 et t_2, on ne peut manquer de découvrir une partie des lois encore inconnues qui régissent la matière : l'utilité pratique est beaucoup moindre, mais une nouvelle voie est ouverte pour les recherches théoriques.

11. Le moyen de résoudre ce dilemme se présente tout de suite à l'esprit : il faut prendre pour vraie la seconde proposition, en déduire des conséquences et les comparer avec les résultats obtenus jusqu'ici par les expérimentateurs les plus habiles.

Considérons une machine à vapeur comme celle qui a été prise pour exemple dans le n° 9, et supposons qu'on produise avec des machines semblables à celles des n°s 7 et 8, en comprimant de l'air, la chaleur qui lui est nécessaire. Il faudra, pour obtenir la quantité dépensée pendant le premier temps,

$$\mathrm{RL}_{t_2}$$

et pour le second temps,

$$\mathrm{RM}(k-1)\,c\,\frac{1+\alpha t_2}{\alpha}\log\frac{x_3}{x_2},$$

ou bien, en mettant la valeur de $(k-1)\log\frac{x_3}{x_2}$,

$$\mathrm{RM}(k-1)\,c\,\frac{1+\alpha t_2}{\alpha}\log\frac{h_2}{h_1}-\mathrm{RM}\,kc\,\frac{1+\alpha t_2}{\alpha}\log(1+\alpha_1\delta);$$

cela résulte de la conclusion du n° 7.

Pendant le troisième et le quatrième temps, la machine à vapeur ne reçoit rien.

Pendant le cinquième temps, il lui est donné une quantité de chaleur $c'\delta$ répartie uniformément de t_1 à t_2, ce qui cause (conclusion du n° 8) une dépense de travail

$$\mathrm{R}'c'\delta.$$

Dans l'hypothèse de l'exactitude de la seconde proposition du dilemme, le travail dépensé pour mettre en jeu les deux machines à air doit égaler le travail fourni par la machine à vapeur (21); cela conduit à l'équation

$$(22)\quad \left\{\begin{aligned} & RL_{t_2} + R'c'\delta - kc\delta \\ & = (1 - R)MC\frac{1+\alpha t_2}{\alpha}\left[(K-1)\log\frac{h_2}{h_1} - k\log(1+\alpha_1\delta)\right] \end{aligned}\right.$$

qui doit avoir lieu pour toutes valeurs de t_1 et t_2. En faisant $t_1 = 0$ et $t_2 = t$, puis $t_2 = 0$ et $t_1 = t$, on obtient

$$(23)\quad \left\{\begin{aligned} \log h = \log h_0 - \frac{c' - kc}{kc - c}\log(1+\alpha t) \\ + \frac{c' - kc}{M(kc-c)}\alpha t + \frac{\alpha^2 t L t}{M(kc-c)(1+\alpha t)} \end{aligned}\right.$$

et

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} \log h = \log h_0 + \frac{1}{M}\left(\frac{c' - kc + \alpha L_0}{kc - c}\right) \\ - \frac{c' - kc}{kc - c}\log(1+\alpha t) - \frac{c' - kc + \alpha L_0}{M(kc-c)(1+\alpha t)}. \end{aligned}\right.$$

Puis, éliminant $\log\frac{h}{h_0}$, on arrive à la formule

$$(25)\qquad L_t = L_0 - (c' - kc)t.$$

L'équation (24) a la forme

$$(26)\qquad \log h = G - A\log(1+\alpha t) - \frac{B}{1+\alpha t},$$

et l'équation (25), en y employant les mêmes constantes, devient

$$(27)\qquad L_t = \frac{P}{1,3\,DE}(BM - A - A\alpha t)$$

La formule (25) donne $L_0 - L_t = (c' - kc)\,t$; en substituant cette valeur dans l'équation (4), § 3, après y avoir remplacé

13.

$\frac{P\alpha}{1,3\,DE}$ par $kc - c$ et c par c_1 pour distinguer les capacités à volume constant à l'état liquide et à l'état gazeux, on obtient

$$c_1 = c$$

comme conséquence générale de l'admission de la seconde proposition du dilemme. Le vieil adage *natura non agit per saltus* trouve ici son application : la capacité d'un corps n'éprouve pas de changement brusque au moment de la gazéifaction ; il arrive seulement que le travail intérieur a une valeur notable à l'état liquide et sensiblement nulle à l'état de vapeur ; c'est pour cela que la capacité ordinaire à l'état liquide l'emporte sur la capacité à volume constant, et même sur la capacité à pression constante à l'état de vapeur, lorsque le travail atmosphérique, dans ce dernier état, est inférieur au travail moléculaire à l'état liquide. Les constantes ont pour expressions

$$(28)\quad A = \frac{c' - kc}{kc - c}, \quad B = \frac{A}{M} + \frac{\alpha L_0}{M(kc - c)}, \quad G = \log h_0 + B.$$

$A + 1 = \frac{c' - c}{kc - c}$ étant nécessairement positif, on en conclut $A > -1$.

En portant la valeur de $kc - c$, tirée de la première des équations (28), dans la seconde, on obtient

$$\frac{B}{A} = \frac{1}{M} + \frac{\alpha}{M}\left(\frac{L_0}{c' - kc}\right);$$

de sorte que la connaissance de deux chaleurs latentes quelconques détermine non-seulement L_0 et $c' - kc$, mais aussi le quotient $\frac{B}{A}$.

Remarque. — On a vu que l'équation (22) renferme comme cas particuliers les équations (24) et (25) ; elle peut être remplacée par leur ensemble, car, si on tire de celles-ci les valeurs de $\log h_2$, $\log h_1$, L_{t_2} et qu'on les substitue dans l'équation (22), elle devient identique.

12. On peut soumettre de beaucoup de manières à des vérifications les lois tout à fait imprévues auxquelles je suis arrivé dans le numéro précédent ; c'est ce que je n'ai pas manqué de faire. Il en est résulté à mes yeux une très-grande probabilité en faveur de la seconde proposition du dilemme. Dans un second Mémoire je ferai connaître les résultats auxquels je suis parvenu, puis j'établirai et je vérifierai les conséquences qui résultent de l'adoption de cette seconde proposition par rapport aux coefficients de dilatation et d'élasticité, aux capacités et aux autres quantités relatives aux états solide, liquide et gazeux ; je donnerai des développements sur plusieurs points déjà traités ; je parlerai de l'utilité pratique qu'on peut tirer de mon travail que j'essayerai d'étendre aux transformations embrassant la chaleur, le magnétisme, l'électricité et la lumière. Je me bornerai à prendre ici l'éther pour exemple. La mesure des forces élastiques me paraissant susceptible de plus de précision, je m'en suis servi pour déterminer les valeurs des nombres caractéristiques A, B, G pour cette substance, et j'ai pris $\alpha = 0,00367$. L'équation (26), appliquée aux températures 5, 65, 120 degrés, m'a conduit à une première détermination ; j'en ai obtenu une seconde au moyen des températures —20, 35 et 95 degrés ; les moyennes arithmétiques portées dans l'équation (26) donnent une formule passablement approchée ; en y attribuant à A, B, G des variations a, b, g, on les détermine en corrigeant les résultats les moins exacts et on obtient l'équation

$$\log h = 8,725533 - 2,235677 \log(1 + \alpha t) - \frac{6,460644}{1 + \alpha t}$$

avec laquelle il est facile de calculer le tableau suivant.

t	DIFFÉRENCE		t	DIFFÉRENCE		t	DIFFÉRENCE	
o	mm	mm	o	mm	mm		mm	mm
−20	−0,36	0,37	30	+0,52	2,36	80	+ 2,96	7,93
−15	−0,13	0,46	35	+0,14	2,73	85	+ 5,13	8,73
−10	+0,11	0,57	40	−0,30	3,14	90	+ 7,58	9,60
− 5	+0,36	0,70	45	−0,71	3,62	95	+ 9,69	10,53
0	+0,60	0,85	50	−4,00	4,07	100	+11,04	11,52
5	+0,80	1,03	55	−1,31	4,57	105	+10,69	12,58
10	+0,95	1,23	60	−1,27	5,17	110	+ 7,29	13,71
15	+0,99	1,47	65	−0,85	5,79	115	− 0,95	14,94
20	+0,95	1,73	70	−0,10	6,46	120	−16,25	16,25
25	+0,79	2,03	75	+1,26	7,17			

La première colonne contient l'indication des températures, la deuxième les différences entre les valeurs de h données par la formule, et celles que M. Regnault a trouvées par l'observation directe (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L, p. 1063); ces différences sont toutes moindres que les différences qui correspondent à des variations de température de $0^\circ,1$ et sont inscrites dans la troisième colonne. M. Regnault ne croit pas pouvoir répondre de $0^\circ,1$ dans la mesure des températures; d'après cela, on peut voir dans cette concordance une première vérification d'autant plus importante qu'elle embrasse beaucoup de nombres.

En faisant, dans la formule (27), $t = 38$, $L_t = 91$, $D = 2,5563$, on en tire

$$E = 425,55,$$

et *si les nombres* 91 *et* 2,5563 *et les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ne pouvaient amener des erreurs portant sur le chiffre des dixièmes*, on peut montrer qu'on obtiendrait par ce moyen l'équivalent mécanique de la chaleur à moins de 0,1. Il suffit pour cela de désigner par a, b, g les variations qu'il faut attribuer à A, B, G pour rendre la formule rigoureuse, d'appliquer cette formule par exemple

aux températures — 20, 50 et 100 degrés, en désignant par α, β, γ les différences entre les forces élastiques données par le calcul et les forces élastiques exactes, puis de porter dans la variation de E,

$$e = \frac{P\alpha}{1,3 \times 91\,D}\left[Mb - a(1 + 38\alpha)\right],$$

les valeurs de a et b en fonction de α, β, γ, ce qui donne

$$e = 29,3815\alpha - 9,6796\beta - 19,7019\gamma.$$

Une discussion simple et facile fait voir que si e est positif, sa valeur est moindre que $\frac{1}{400}$ et par conséquent négligeable; s'il est négatif, sa valeur absolue est moindre que 0,2, d'où il résulte que E = 425,45 est approché à moins de 0,1. A la vérité, les limites de α, β, γ, employées dans cette discussion, supposent qu'une erreur d'observation supérieure à $0^{\circ},1$ est impossible; si on ne pouvait répondre que de $0^{\circ},2$ dans la mesure des températures, on aurait encore E à moins de 0,2; je présume même qu'en appliquant la formule rigoureuse à d'autres températures, une discussion minutieuse permettrait de resserrer assez les limites de α, β, γ pour qu'on puisse être assuré d'avoir une erreur inférieure à 0,1. Avec cette valeur de E, la formule (27) devient

$$L_t = 93,302 - 0,06058\,t;$$

elle reproduit 91 pour $t = 38$ et donne les chaleurs latentes pour les autres températures. L'absence d'observations s'oppose à ce que l'on obtienne ici d'autres vérifications que celle relative à l'équivalent mécanique de la chaleur qui s'accorde suffisamment bien avec les valeurs trouvées jusqu'à ce jour par des mesures directes.

La valeur de A et la relation (5) donnent

$$c' - kc = \frac{AP\alpha}{1,3\,DE} = 0,061; \quad kc - c = 0,025;$$

$$c' - c = T_t^{t+1} = 0,086,$$

et l'on peut ainsi, connaissant une des capacités à pression constante à l'état liquide et à l'état gazeux ou bien la capacité à volume constant, calculer les deux autres capacités.

TROISIÈME PARTIE.

13. J'ai considéré jusqu'à présent des changements thermiques où ne figurait aucune action chimique. Dans les phénomènes dont s'occupe le chimiste, il y a fréquemment changement de volume, ce qui exige qu'on tienne compte des trois quantités énumérées dans le § 2; il y a en outre, au moins dans beaucoup de cas, un travail chimique dû au changement permanent de distance des molécules hétérogènes au moment de la combinaison, et, quoiqu'il puisse arriver, comme dans la formation de l'acide chlorhydrique, que l'union intime ne change pas le volume, il est facile de comprendre pourquoi, même alors, le travail positif l'emporte sur le travail négatif. J'ai cherché à déduire des résultats de M. Dulong et des belles recherches de MM. Favre et Silbermann la loi qui régit le travail chimique ou les quantités de chaleur dans lesquelles il se transforme; les raisons qui m'ont fait penser *à priori* qu'elle se manifesterait mieux en considérant des volumes égaux que des poids égaux sont tellement saillantes, que je crois inutile de les exposer. J'emploie, comme les chimistes, les caractères qui désignent les corps simples; les exposants qui les affectent expriment des volumes et non des équivalents (l'exposant omis est l'unité); la lettre T sera employée pour indiquer le travail chimique qui a lieu pendant la combinaison ou la décomposition des corps indiqués au bas et au sommet; ainsi $T_{Cl^{\frac{1}{2}}}^{H^{\frac{1}{2}}}$ indique le travail chimique pendant l'union ou la séparation de $\frac{1}{2}$ volume de chlore et de $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène; il est exprimé au moyen d'une unité particulière dont il sera question plus loin.

L'examen de ce qui se passe pendant une combinaison

est souvent assez compliqué pour qu'il soit impossible, avec les seules données qu'on possède maintenant, de le faire d'une manière utile; les lois que je ferai connaître et les expériences qu'on ne manquera pas de tenter combleront sans doute peu à peu les lacunes, et je crois très-utile d'établir déjà une notation permettant de soumettre quelques résultats au calcul et d'en déduire une première loi qu'on achèvera de vérifier plus tard. Voici en quoi elle consiste : *Lorsque deux corps se combinent et forment* 1 *litre du composé pris à l'état gazeux, le travail chimique ou, ce qui équivaut, la chaleur produite est un multiple d'un nombre fondamental constant* Q *qui surpasse très-peu une calorie, c'est-à-dire la quantité de chaleur nécessaire pour élever de* 1 *degré la température de* 1 *kilogramme d'eau dans les circonstances ordinaires, ou un peu plus de* 1000 *calories définies au moyen du gramme d'eau.*

Acide chlorhydrique.—Lorsque l'on combine 1 gramme d'hydrogène avec la quantité convenable de chlore, on obtient 23,783 calories; pour $\frac{1}{2}$ litre pesant $0^{gr},0447$ s'unissant avec $\frac{1}{2}$ litre de chlore, c'est $23,783 \times 0,0447 = 1^{gr},062$. Cet exemple est très-simple parce que, le volume ne changeant pas, il n'y a ni travail intérieur physique ni travail extérieur : le travail chimique est seul en jeu. La valeur 1,062 trouvée ici pour le nombre fondamental *pris pour unité* paraît un peu forte lorsqu'on la compare avec celles qui vont suivre.

Ce premier résultat s'écrit $T^{H^{\frac{1}{2}}}_{Cl^{\frac{1}{2}}} = 1$.

Eau. — Un gramme d'hydrogène donne en brûlant 34,462 calories. Pour 1 litre c'est

$$34,462 \times 0,0894 = 3,081 = 3 \times 1,027.$$

Le nombre fondamental dans ce second exemple a pour valeur 1,027, et l'on a $T^{H}_{O^{\frac{1}{2}}} = 3$. Les observateurs ont tenu

compte de la chaleur latente de la vapeur d'eau; je n'ai donc aucune correction à faire pour le travail extérieur ni pour le travail intérieur physique.

Acide sulfureux. — Lorsque le soufre brûle et passe à l'état d'acide sulfureux, 1 gramme donne 2,220 calories suivant MM. Favre et Silbermann. Pour $1^{gr},47$, poids du soufre qui entre dans 1 litre d'acide sulfureux, c'est 3,255. Il n'y a pas de correction à faire pour le travail extérieur puisque le volume de l'acide égale celui de l'oxygène et que celui du soufre est négligeable. Mais le travail intérieur physique du soufre passant de la température primordiale à l'état de vapeur a une valeur importante, et il est produit par la transformation d'une partie de la chaleur développée; on doit l'ajouter au nombre brut 3,255. On le calculerait facilement au moyen des formules trouvées dans la seconde partie, si on connaissait trois forces élastiques; mais n'ayant que celle de la vapeur de soufre au point d'ébullition, je m'en suis donné deux autres au moyen de la loi de Dalton, et, quoiqu'elle soit peu approchée, elle ne peut conduire à une indécision d'une unité; on a $T^{O}_{S^{\frac{1}{2}}} = 4$ si la loi est applicable au soufre, et, partant de la valeur moyenne de Q, on peut ensuite calculer la chaleur latente avec un peu plus de précision.

Acide carbonique. — Les données nécessaires pour calculer la chaleur latente ou le travail moléculaire du carbone, qui n'en diffère que par un travail extérieur facile à évaluer, manquent complétement. Je désignerai ce travail moléculaire par y, afin de pouvoir opérer au moins algébriquement les corrections nécessaires. Pour abréger, j'appellerai x le nombre entier $T_{O}^{C^{\frac{1}{2}}}$ qui représente le travail de 1 litre d'oxygène se combinant avec $\frac{1}{2}$ litre de vapeur de carbone pour former 1 litre d'acide carbonique. En brûlant 1 gramme de charbon, on obtient 8 calories;

pour $\frac{1}{2}$ litre de vapeur de carbone pesant 0,5386, c'est 4,309; mais il faut ajouter à ce nombre 0,5386y parce qu'une partie de la chaleur produite a servi à vaporiser le charbon. On a donc l'équation

$$T_{O}^{C^{\frac{1}{2}}} = x = \frac{4,309 + 0,5386\,y}{Q}.$$

Oxyde de carbone. — Si maintenant nous considérons la combustion de l'oxyde de carbone, Dulong donne 3,095 pour 1 litre. Mais dans cette opération, 1 litre d'oxyde de carbone et $\frac{1}{2}$ litre d'oxygène donnent seulement 1 litre d'acide carbonique, et la disparition de $\frac{1}{2}$ litre montre qu'un travail extérieur a été converti en chaleur qui doit être retranchée du nombre brut. Il est facile de faire voir que le travail atmosphérique correspond à 0,024 calories par litre; en retranchant ici 0,012, il reste 3,083 et on en conclut

$$T_{O^{\frac{1}{2}}C^{\frac{1}{2}}}^{O^{\frac{1}{2}}} = 3 \quad \text{et} \quad Q = \frac{3,083}{3} = 1,028;$$

des deux équations précédentes on tire encore

$$T_{O^{\frac{1}{2}}}^{C^{\frac{1}{2}}} = x - 3,$$

ce qui prouve déjà que x surpasse 3.

Hydrogène protocarboné. — Le nombre auquel parviennent MM. Favre et Silbermann donne pour la combustion de 1 litre 9,384 calories; ils ont tenu compte de la chaleur latente de l'eau. Quant au travail atmosphérique, l'acide carbonique occupe le même volume que l'oxygène qu'il renferme, mais la vapeur d'eau en se formant fait disparaître 1 litre, et il y a lieu à diminuer le résultat de 0,024. Il reste 9,360, ce qui conduit à l'équation

$$9 = T_{H^2C^{\frac{1}{2}}}^{O^2} = 2T_{H}^{O^{\frac{1}{2}}} + T_{O}^{C^{\frac{1}{2}}} - T_{H^2}^{C^{\frac{1}{2}}} = 6 + x - T_{H^2}^{C^{\frac{1}{2}}}$$

et

$$Q = \frac{9,360}{9} = 1,040,$$

exprimant que la chaleur observée égale la chaleur due à la combustion de l'hydrogène et du carbone, moins celle qui est absorbée par la décomposition de l'hydrogène protocarboné; dans la suite je supprimerai les traductions analogues qui n'offrent aucune difficulté. En résolvant, on trouve

$$T_{H^2}^{C^{\frac{1}{2}}} = x - 3.$$

Hydrogène bicarboné. — La combustion de 1 gramme de ce gaz a donné 11,858 calories; pour 1 litre pesant 1gr,271 c'est 15,077 qu'il faut diminuer de 0,024 comme dans le cas précédent. On obtient l'équation

$$15 = T_{H^2C}^{O^2} = 2T_{H}^{O^{\frac{1}{2}}} + 2T_{C^{\frac{1}{2}}}^{O} - T_{H^2}^{C} = 6 + 2x - T_{H^2}^{C}$$

et

$$Q = \frac{15,077}{15} = 1,005.$$

En résolvant, on trouve

$$T_{H^2}^{C} = 2x - 9,$$

ce qui prouve que x surpasse 5, car $T_{H^2}^{C}$ surpasse $T_{H^2}^{C^{\frac{1}{2}}}$ qui est au moins 1.

La valeur de Q trouvée ici est notablement inférieure aux précédentes; en employant le résultat trouvé par Dulong, elle est

$$Q = 1,021$$

et l'écart disparaît; mais plusieurs autres se montreront aussi faibles.

Cyanogène. — D'après Dulong, 1 gramme donne en

brûlant 5,244 calories. Pour 1 litre c'est 12,267. Le volume des matières réagissantes égalant celui des matières produites, il n'y a pas de correction à faire pour le travail extérieur. Il n'y a pas non plus de travail intérieur physique sensible, puisqu'il n'y a que des gaz en jeu. On a l'équation

$$12 = T^{O^2}_{C Az} = 2T^{O}_{C^{\frac{1}{2}}} - T^{Az}_{C} = 2x - T^{Az}_{C}$$

et

$$Q = \frac{12,267}{12} = 1,022.$$

En résolvant, on trouve

$$T^{Az}_{C} = 2x - 12,$$

ce qui prouve que x est au moins 7.

Sulfure de carbone. — La combustion de 1 gramme a donné 3,400 calories à MM. Favre et Silbermann. Pour 1 litre de vapeur c'est 11,797. Dans cette expérience, les volumes employés sont sensiblement égaux aux volumes produits; par conséquent il n'y a pas de travail atmosphérique en jeu. Mais l'acide sulfureux et l'acide carbonique étant gazeux, une partie de la chaleur produite est employée sans faire retour à vaincre le travail intérieur physique du sulfure de carbone passant à l'état de vapeur; on trouve au moyen des formules de la seconde partie $0^{cal},078$ par gramme; il faut donc ajouter 0,271 à 11,797, ce qui donne 12,068 et conduit à

$$12 = T^{O^3}_{S C^{\frac{1}{2}}} = 2T^{O}_{S^{\frac{1}{2}}} + T^{O}_{C^{\frac{1}{2}}} - T^{C^{\frac{1}{2}}}_{S} = 8 + x - T^{C^{\frac{1}{2}}}_{S}$$

et

$$Q = \frac{12,068}{12} = 1,006.$$

En résolvant, on obtient

$$T^{C^{\frac{1}{2}}}_{S} = x - 4.$$

Essence de térébenthine. — *Essence de citron.* — *Térébène.* — On trouve d'une manière entièrement analogue

$$T^{C^5}_{H^4} = 10x - 51 \quad \text{et} \quad Q = 1,001.$$

Alcool. — La combustion de 1 gramme donne 7,184 calories. Pour 1 litre de vapeur c'est 15,059; il a été tenu compte des chaleurs latentes. On a

$$15 = T^{O^2}_{H^3C,\,HO^{\frac{1}{2}}} = 2T^{O^{\frac{1}{2}}}_{H} + 2T^{O}_{C^{\frac{1}{2}}} - T^{HO^{\frac{1}{2}}}_{H^3C} - T^{C}_{H^3}$$

$$= 6 + 2x - T^{HO^{\frac{1}{2}}}_{H^3C} - 2x + 9$$

et

$$Q = \frac{15,059}{15} = 1,004.$$

En résolvant, on trouve $T^{HO^{\frac{1}{2}}}_{H^3C} = 0$, ce qui signifie d'après la marche du calcul que 3 H, C, $\frac{1}{2}$O donnent la même quantité de chaleur en se combinant immédiatement pour former de l'alcool, ou bien en s'unissant d'abord de manière à donner de l'hydrogène bicarboné et de l'eau dont la réunion s'opérerait ensuite.

Éther sulfurique. — Même résultat et Q = 1,000.

14. La loi ne paraîtra nullement douteuse quoique le nombre fondamental présente des variations un peu fortes, si l'on réfléchit aux difficultés de ces sortes d'expériences et au désaccord souvent assez considérable qui existe entre des nombres fournis par des observateurs d'une habileté très-remarquable. La moyenne des *dix* valeurs de Q est 1,019; les plus grands écarts ont lieu pour l'éther sulfurique et pour l'acide chlorhydrique.

A l'aide de ce qui précède on peut prévoir le résultat de certaines expériences; il suffira d'en donner un exemple et je prendrai celui de l'acide carbonique se transformant en oxyde de carbone par son action sur le charbon. On peut partir de l'équation

$$T^{C^{\frac{1}{2}}}_{C^{\frac{1}{2}}O} = 2T^{O^{\frac{1}{2}}}_{C^{\frac{1}{2}}} - T^{O}_{C^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 2x - 6 - x = x - 6 = \frac{4,309 + 0,5386y}{Q} - 6$$

et remarquer que le $\frac{1}{2}$ litre de vapeur de carbone qui passe à l'état gazeux absorbe $0,5386y$ calories qu'il faut retrancher ainsi que $0^c,024$, parce que 1 litre disparaît. La chaleur qui sera observée dans cette expérience, si on la fait, a donc pour expression en calories $4,285 - 6$ ou $-1,715$; ainsi la chaleur dépensée pour volatiliser le charbon dépassera celle produite par la combinaison, et la différence est connue d'avance; de plus, y ou x, qui en est une fonction simple et connue, disparaît, et ceci n'est pas un moyen de trouver l'une de ces inconnues et par suite l'autre.

x est un entier supérieur à 7, car pour $x = 7$ on a, en considérant l'hydrogène bicarboné, $T^{C}_{H^2} = 5$ ou $T^{C^4}_{H^4} = 20$, tandis qu'en considérant l'essence de térébenthine on aurait $T^{C^5}_{H^4} = 19$, ce qui est contradictoire.

Si on adopte $x = 8$, y s'en déduit avec facilité et n'est pas nécessaire d'ailleurs pour traduire en nombre les formules, qui deviennent

$$T^{O}_{C^{\frac{1}{2}}} = 8,\quad T^{O^{\frac{1}{2}}}_{C^{\frac{1}{2}}} = 5,\quad T^{C^{\frac{1}{2}}}_{H^2} = 5,\quad T^{C}_{H^2} = 7,\quad T^{Az}_{C} = 4,$$

$$T^{C^{\frac{1}{2}}}_{S} = 4,\quad T^{C^5}_{H^4} = 29.$$

Avec $x = 9$ on trouve

$$T^{O}_{C^{\frac{1}{2}}} = 9, \quad T^{O^{\frac{1}{2}}}_{C^{\frac{1}{2}}} = 6, \quad T^{C^{\frac{1}{2}}}_{H^2} = 6, \quad T^{C}_{H^2} = 9, \quad T^{Az}_{C} = 6,$$

$$T^{C^{\frac{1}{2}}}_{S} = 5, \quad T^{C^2}_{H^4} = 39,$$

et cette valeur me semble rendue probable par le rapport de 6 à 9 qui existe de l'oxyde de carbone à l'acide carbonique, et de l'hydrogène protocarboné à l'hydrogène bicarboné. Si des recherches ultérieures la faisaient admettre avec confiance, il en résulterait $y = 9{,}027$ calories ; c'est-à-dire que pour 1 kilogramme de carbone passant à l'état de vapeur, le travail intérieur correspondrait à 9027 calories ou à 3 910 400 kilogrammètres. Ce résultat montre que la chaleur latente du charbon ne diffère pas beaucoup de 9000 calories, si la valeur de x est vraiment 9.

ÉTUDE CHIMIQUE DU FROMAGE DE ROQUEFORT ;

PAR M CH. BLONDEAU.

L'étude des transformations qu'éprouve le caséum, lorsqu'il est abandonné dans les caves de Roquefort à l'action des végétations cryptogamiques qui sont chargées de lui faire subir un changement complet, va nous fournir un des chapitres les plus intéressants des effets produits par la force vitale de ces petits êtres que l'on a nommés des *mycodermes*, et nous offrir en même temps un des exemples les plus frappants de l'importance de cette partie de la science que nous avons désignée sous le nom de *chimie mycodermique*.

Nous allons examiner le fromage de Roquefort au point de vue chimique, et suivre pas à pas les transformations que subit le caséum depuis le moment de son introduction

dans les caves jusqu'à celui où il est livré à la consommation. Nous compléterons cette étude en examinant les modifications que ce fromage éprouve lorsqu'il a été conservé pendant une année environ au contact de l'air.

Pour pouvoir nous livrer méthodiquement à l'étude que nous nous proposions de faire, il nous a fallu avoir recours à l'obligeance de MM. Rigal (de Montpellier), propriétaires des caves les plus renommées de Roquefort, et nous avons trouvé de leur part ainsi que de celle de tous leurs agents l'obligeance et le bon vouloir qui nous étaient indispensables pour mener à bonne fin un travail qui nous a forcé à séjourner pendant un temps assez long dans cette petite localité.

Nos premières recherches durent se porter naturellement sur le caséum tel qu'on l'apporte aux caves, dans le but de reconnaître la nature des modifications qu'il y subit. Pour cela nous fîmes choix d'un de ces fromages qu'on nous signala comme étant d'excellente qualité et dont le poids était de 4 kilogrammes environ. Nous le divisâmes en quatre fragments égaux, dont le premier fut réservé à l'étude de la matière première du fromage. Les trois autres fragments furent livrés aux ouvrières et préparés à la manière ordinaire, puis placés dans l'intérieur des caves. Le fragment n° 2 en fut retiré après un mois de séjour; les fragments n° 3 et n° 4 y restèrent un mois de plus. Enfin le n° 4 fut conservé pendant une année, et ce ne fut qu'au bout de ce temps que nous l'examinâmes, dans le but de constater les modifications que l'action de l'air avait fait éprouver à la matière grasse qui est contenue dans le fromage.

Étude du fromage n° 1 qui n'a pas séjourné dans l'intérieur des caves.

Nous prîmes 100 grammes de ce fromage, qui se présentait à nous comme une masse blanche, sèche et cassante, sans odeur ni saveur sensibles, et qui, placée sur du papier joseph, ne laissait aucune trace de corps gras. Un morceau

de papier de tournesol, appliqué à la surface, indiquait par son changement de couleur que le fromage possédait une réaction légèrement acide.

Nous commençâmes par dessécher le fragment de fromage sur lequel nous opérions, en le plaçant sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique; puis, après avoir déterminé la quantité d'eau qu'il abandonnait dans ces circonstances, nous le reprîmes par de l'eau distillée, afin de connaître la nature et la quantité de matière qu'il pouvait céder à ce liquide. Après l'avoir desséché de nouveau, nous le traitâmes par un mélange d'alcool et d'éther, afin de le dépouiller des matières solubles dans ces liquides, et, après l'avoir desséché et pesé, nous fîmes l'analyse de la substance qui était restée insoluble dans les divers agents que nous avions employés. Voici les résultats auxquels nous ont conduit ces diverses épreuves : 100 grammes de fromage, après dessiccation, se sont réduits à $88^{gr},16$: ils contenaient par conséquent $11^{gr},84$ d'eau.

Ces $88^{gr},16$, traités par l'eau distillée, lui ont abandonné une petite quantité de matière blanche qui a donné au liquide une couleur qui rappelait celle du lait. Ce liquide, à réaction légèrement acide, a été concentré au bain-marie et a donné une masse sirupeuse, qui, saturée par du carbonate de zinc, a abandonné de petits cristaux ayant toute l'apparence du lactate de zinc. Ces cristaux recueillis et desséchés pesaient $1^{gr},32$; ils représentaient $0^{gr},880$ d'acide lactique.

Le résidu du traitement par l'eau a été repris par un mélange d'alcool et d'éther bouillants, et a abandonné à ce liquide une faible quantité de matière grasse que nous avons obtenue par évaporation. Le poids de cette matière était de $1^{gr},85$; elle avait la plus grande analogie avec le beurre par sa saveur et sa température de fusion qui était à 28 degrés. Nous crûmes devoir la traiter par une dissolution de potasse bouillante, afin d'examiner les produits

de sa saponification. Nous obtînmes, après saturation de l'alcali par de l'acide sulfurique étendu d'eau, des lames cristallines qui, desséchées dans du papier joseph, abandonnèrent à ce papier une certaine quantité de matière huileuse, tandis qu'il resta dans son intérieur une matière que nous pûmes faire cristalliser en la dissolvant dans l'alcool ; les paillettes brillantes et micacées que nous obtînmes dans cette circonstance rappelaient les lames d'acide margarique. Quant à la substance huileuse qui avait imprégné le papier, ce ne pouvait être que de l'acide oléique, mais les quantités de matière sur lesquelles nous opérions étaient trop faibles pour nous permettre d'acquérir une notion complète de la nature de la matière qui accompagne le caséum et qui présente, ainsi que nous l'avons déjà dit, tous les caractères physiques du beurre.

Ce qu'il y avait d'important pour nous, c'était de constater que la quantité de matière grasse, soluble dans l'alcool et l'éther, qui se trouve contenue dans le fromage de Roquefort, ne dépasse pas 2 pour 100, et que cette matière ne peut être qu'un peu de beurre entraîné mécaniquement pendant la préparation du fromage.

Quant au résidu de ces divers traitements, nous avons cru devoir le soumettre à l'analyse, et voici les résultats que nous avons obtenus en employant la méthode de MM. Will et Warrentrap, modifiée par M. Peligot.

I. $0^{gr},467$ de substance nous ont donné 1,075 d'acide carbonique et 0,325 d'eau.

II. $0^{gr},539$ de substance nous ont donné 0,098 d'azote.

De ces résultats on déduit en centièmes :

		Dumas et Cahours.
Carbone	62,95	63,15
Hydrogène	7,70	7,89
Azote	18,18	18,42
Oxygène	11,17	10,54
	100,00	100,00

Cette composition étant tout à fait analogue à celle assignée par MM. Dumas et Cahours à la caséine, nous en avons conclu que 100 grammes de fromage de Roquefort, avant leur introduction dans les caves, pouvaient être représentés dans leur constitution par les substances suivantes :

Caséum	85,43
Matière grasse	1,85
Acide lactique	0,88
Eau	11,84
	100,00

Examen du fromage n° 2 après un séjour d'un mois dans l'intérieur des caves.

Le fromage qui a séjourné pendant un mois dans les caves de Roquefort a complétement changé d'aspect. Le caséum a déjà pris l'apparence d'un corps gras ; il tache le papier joseph sur lequel on le dépose. Sa saveur commence à être douce et agréable, son odeur à peine sensible.

100 grammes de ce fromage ont été desséchés en les faisant séjourner pendant quelque temps dans une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, puis traités successivement par l'eau et par un mélange d'alcool et d'éther. Voici les résultats obtenus :

100 grammes de fromage ont perdu, au bout de huit jours, 18gr,15 d'eau. Le traitement à l'eau a permis de recueillir 4gr,40 de sel marin et une quantité inappréciable d'acide lactique.

Le résidu a abandonné au mélange d'alcool et d'éther 16gr,12 de matière grasse ; de telle sorte que les 100 grammes de fromage sur lesquels nous avons opéré peuvent être considérés comme étant formés de :

Caséum....................	61,33
Matière grasse..............	16,12
Chlorure de sodium.........	4,40
Eau......................	18,15
	100,00

D'après ce résultat, il nous paraît démontré que le séjour du fromage dans l'intérieur des caves de Roquefort a pour effet d'augmenter la quantité de matière grasse qu'il contenait, et cela dans une proportion fort considérable. Mais avant d'examier la nature de la matière grasse qui s'est formée dans cette circonstance, nous attendrons que le fromage ait acquis toutes les qualités qu'un séjour plus prolongé dans la cave doit lui communiquer.

Examen du fromage n° 3 *après un séjour de deux mois dans l'intérieur des caves.*

Ce fromage possédait toutes les qualités qu'il était susceptible d'acquérir. Il était onctueux au goût et présentait, lorsqu'on le coupait au couteau, un aspect gras. Le caséum ne se divisait plus en fragments, et il tachait le papier sur lequel on le déposait. Il possédait d'ailleurs une faible odeur que nous n'avions point remarquée dans le fromage qui n'avait séjourné qu'un mois dans l'intérieur des caves.

Après avoir pris 100 grammes de ce fromage et l'avoir placé dans le vide à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique, nous avons observé qu'au bout de huit jours il ne diminuait plus de poids et qu'il avait perdu 19^{gr}, 16.

Le résidu fut mis à bouillir pendant trois quarts d'heure environ dans une capsule de porcelaine contenant de l'eau distillée, puis le liquide abandonné au refroidissement. Au bout de quelque temps il se forma à la surface du liquide une couche de matière grasse qui se prit en masse. Cette couche solidifiée fut reprise par un mélange d'alcool et d'éther, dans lequel elle s'est dissoute presque compléte-

ment, ne laissant comme résidu qu'une petite quantité de caséum qui avait été entraîné mécaniquement.

La matière grasse en dissolution dans la liqueur éthérée s'est déposée par suite du refroidissement et de l'évaporation de cette liqueur sous forme de petits cristaux mamelonnés, d'une grande blancheur, d'une saveur douce, et qui étaient fusibles à la température de 30 degrés. Le poids de cette matière grasse, desséchée dans le vide, était de $32^{gr},31$.

L'eau dans laquelle le fromage de Roquefort avait été maintenu en ébullition a été séparée du caséum par filtration, puis précipitée par l'eau de baryte. Il s'est produit un dépôt blanc formé par un sel de baryte, que nous avons reconnu être du butyrate de baryte. Ce sel pesait $1^{gr},35$, ce qui nous représente un poids de $0^{gr},67$ d'acide butyrique. Après avoir séparé ce sel par filtration et avoir précipité l'excès de baryte par l'acide carbonique, nous avons évaporé le liquide, qui nous a donné $4^{gr},45$ de chlorure de sodium. Enfin le caséum déposé sur le filtre a été desséché dans le vide et a fourni un poids de $43^{gr},28$. De telle sorte que les 100 grammes de fromage de Roquefort sur lesquels nous opérions doivent être représentés dans leur constitution par les substances suivantes :

Caséum	43,28
Matière grasse	32,31
Acide butyrique	0,67
Chlorure de sodium	4,45
Eau	19,16
	199,86

D'après ces résultats, il ne peut plus y avoir de doute : de la matière grasse s'est formée aux dépens du caséum pendant le séjour de deux mois qu'il a fait dans l'intérieur des caves. Mais avant de discuter la manière dont nous con-

cevons que cette matière a pu se former, cherchons à en bien préciser la nature.

La matière grasse, dissoute dans l'alcool bouillant, a abandonné par le refroidissement de petits cristaux d'une matière blanche, qui, purifiée par plusieurs traitements à l'acool, a fini par fournir des cristaux à l'aspect nacré, qui étaient formés de margarine pure ; en effet, leur point de fusion était à 41 degrés, et, soumis à l'action d'une température élevée, ils se décomposaient en donnant naissance à de l'acroléine. Par la saponification, ils produisent un acide gras, cristallisé en petites lames brillantes fusibles à 60 degrés.

Ces caractères sont assez précis pour nous prouver que la substance grasse qui s'est formée aux dépens du caséum contient de la margarine. Mais, pour nous confirmer dans cette opinion, nous avons cru devoir faire l'analyse de la substance que nous sommes parvenu à isoler, ainsi que de l'acide gras résultant de la saponification.

Analyse de la matière grasse fusible à 41 degrés.

I. 0^{gr},421 de matière grasse ont donné 1,079 d'acide carbonique et 0,441 d'eau.

II. 0^{gr},513 de matière grasse ont donné 1,311 d'acide carbonique et 0,535 d'eau.

De là on déduit en centièmes :

	I.	II.	Calcul.
Carbone......	70,54	69,59	69,76
Hydrogène....	11,64	11,67	11,63
Oxygène......	17,82	18,74	18,61
	100,00	100,00	100,00

Pour obtenir l'acide gras contenu dans cette graisse, nous l'avons saponifiée par une lessive de potasse, puis décomposé l'émulsion savonneuse par de l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide gras ainsi mis en liberté se rassemble

à la surface du liquide et commence à se prendre en masse vers 40 degrés.

Ce corps, dissous dans l'alcool bouillant, donne par le refroidissement des paillettes nacrées qui, soumises à l'action de la chaleur, fondent à une température comprise entre 58 et 60 degrés.

Voici les résultats de l'analyse de cet acide :

I. $0^{gr},618$ de cet acide ont donné 1,710 d'acide carbonique et 0,696 d'eau.

II. $0^{gr},515$ de cet acide ont donné 1,429 d'acide carbonique et 0,585 d'eau.

De là on déduit en centièmes :

	I.	II.	Calcul.
Carbone......	75,24	75,14	75,55
Hydrogène....	12,45	12,62	12,59
Oxygène......	12,31	12,24	11,86
	100,00	100,00	100,00

D'après ces résultats, il ne saurait exister le moindre doute au sujet de la nature de la substance grasse solide qui se trouve contenue dans le fromage de Roquefort. C'est bien de la margarine, mais cette margarine se trouve accompagnée d'un autre corps gras qui se dissout dans l'alcool en bien plus grande quantité que la margarine elle-même, et qu'on retrouve dans ce liquide après que la margarine s'est déposée par le refroidissement.

L'alcool évaporé au bain-marie a laissé comme résidu une huile légèrement jaunâtre, d'une saveur douce et onctueuse, et qui était liquide à la température ordinaire. Cette huile, soumise à l'action de la chaleur, se décompose vers 260 degrés, en donnant naissance à des vapeurs d'acroléine.

Soumise à l'analyse, elle nous a donné les résultats sui-

vants :

I. 0^{gr},523 d'huile ont donné 1,439 d'acide carbonique et 0,281 d'eau.

II. 0^{gr},418 d'huile ont donné 1,143 d'acide carbonique et 0,229 d'eau.

III. 0^{gr},617 d'huile ont donné 1,691 d'acide carbonique et 0,335 d'eau.

De là on déduit en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
Carbone...	75,14	74,64	74,87	75,00
Hydrogène.	5,96	5,95	5,99	5,95
Oxygène...	19,90	19,41	19,14	19,05
	100,00	100,00	100,00	100,00

Encore bien que les propriétés et l'analyse actuelle nous eussent appris que la substance liquide qui accompagne la margarine n'est autre que l'*oléine*, nous avons cru devoir la saponifier et faire l'analyse de l'acide gras provenant de cette saponification.

L'huile obtenue par évaporation de l'alcool, duquel s'était séparée la margarine, a été réduite à l'état d'émulsion par son ébullition dans une lessive de potasse. Cette émulsion, bien diluée, a été décomposée par l'acide sulfurique. On a obtenu un corps liquide d'un blanc jaunâtre, de saveur douce et onctueuse et qui reste liquide jusqu'à 10 degrés au-dessous de zéro.

Soumis à l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},448 de matière grasse ont donné 0,255 d'acide et 0,487 d'eau.

II. 0^{gr},318 de matière grasse ont donné 0,895 d'acide et 0,348 d'eau.

De là on déduit en centièmes :

	I.	II.	Calcul.
Carbone......	76,34	76,41	76,59
Hydrogène....	12,06	12,14	12,05
Oxygène......	11,60	11,45	11,36
	100,00	100,00	100,00

D'après ces résultats, nous voyons que la matière grasse contenue dans le fromage de Roquefort est un mélange de margarine et d'oléine, mais le premier de ces corps l'emporte sur l'autre; car sur les 32,3 de parties grasses contenues dans ce fromage, nous avons obtenu 18,3 de margarine et 14 d'oléine.

L'eau dans laquelle nous avions fait bouillir le fromage dans le but d'en séparer la matière grasse contenait encore du caséum que nous avons séparé par filtration, et le liquide filtré a été précipité par l'eau de baryte.

Le sel obtenu dans cette circonstance a été lavé à l'eau et à l'alcool, dans lesquels il est peu soluble quand on opère à froid, puis décomposé par l'acide sulfurique. Par la distillation nous avons obtenu un corps d'une odeur assez forte et analogue à celle que répand le fromage et que nous avons précédemment signalée. Cet acide, concentré dans le vide de la machine pneumatique, n'a point cristallisé.

Le sel de baryte soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},489 de sel barytique ont donné 0,558 d'acide et 0,201 d'eau.

II. 0^{gr},976 de sel barytique ont donné 0,480 de baryte.

De là on déduit en centièmes :

		Calcul.
Carbone.........	31,28	30,97
Hydrogène.......	4,56	4,51
Oxygène.........	14,98	15,17
Baryte...........	49,18	49,39
	100,00	100,00

Ces résultats, s'accordant entièrement avec ceux fournis par l'analyse du butyrate de baryte, nous prouvent que l'acide butyrique prend naissance pendant le séjour du caséum dans l'intérieur des caves. Du reste, la quantité d'acide butyrique qui se forme dans cette circonstance est peu considérable, puisque le poids de butyrate de baryte que nous avons obtenu de 180 grammes de fromage n'a été que de $1^{gr},35$, ce qui représente un poids de $0^{gr},67$ d'acide butyrique.

Nous concluons du résultat de ces expériences que le caséum qui a séjourné pendant deux mois dans les caves de Roquefort s'est transformé en partie en une matière grasse qui est un mélange d'oléine et de margarine, en même temps qu'il s'est produit une petite quantité d'acide butyrique.

D'après nos analyses, 100 grammes de fromage de bonne qualité seraient représentés dans leur constitution par :

Caséum	43,28
Margarine	18,30
Oléine	14,00
Acide butyrique	0,67
Sel marin	4,45
Eau	19,30
	100,00

Ce qui frappe dans ces résultats, c'est cette coïncidence singulière qui fait que les corps gras qu'on rencontre dans le beurre sont formés eux-mêmes de margarine et d'oléine à peu près dans les mêmes proportions que celles qui existent dans le fromage ; ce qui porterait à penser que les matières grasses que l'on trouve dans le beurre se sont produites dans l'économie aux dépens du caséum et à la suite de réactions analogues à celles qui, dans les caves, ont donné naissance à la matière grasse que l'on trouve dans le fromage.

Examen du fromage n° 4, qui a été conservé hors des caves pendant une année.

Le fromage de Roquefort conservé pendant quelque temps éprouve dans sa nature des modifications profondes. Sa couleur ne tarde pas à s'altérer, du blanc il passe au brun, et il prend une odeur de plus en plus forte. Sa saveur change aussi complétement, et à la longue il finit par acquérir un goût fort et piquant. Il importait de connaître la cause de ces modifications, et c'était dans ce but que nous avions réservé notre quatrième fromage, qui, après avoir été extrait des caves, a été conservé pendant une année sous une cloche où l'air avait accès, et où cependant les insectes avaient peine à pénétrer.

Ce fromage, dont la teinte était devenue d'un gris brun, avait acquis l'odeur forte et la saveur cuisante que nous venons de signaler. Il a été soumis aux épreuves suivantes :

100 grammes de ce fromage ont été placés sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique. Ils ont perdu, après huit jours de séjour dans un air complétement sec, 15^{gr},16 d'eau ; puis le résidu a été mis à bouillir pendant une heure environ dans une capsule de porcelaine. La matière grasse s'est rassemblée à la surface, et, par le refroidissement, a constitué une couche solide dont une partie s'est dissoute dans un mélange d'alcool et d'éther. Le liquide éthéré, soumis à l'évaporation au-dessus d'un bain-marie, a laissé comme résidu 18^{gr},33 de matière grasse dont la couleur jaune était assez foncée. Ce mélange, traité par l'alcool bouillant, a laissé déposer de petites lames cristallines évidemment formées par de la margarine, dont le poids était de 16^{gr},85.

Le corps gras, ou l'oléine qui était restée en dissolution dans l'alcool, ne pesait par conséquent que 1^{gr},48. Ces résultats nous apprennent qu'une partie de la matière

grasse qui entre dans la constitution du fromage de Roquefort a disparu, et c'est surtout l'oléine qui a subi une modification profonde au contact de l'air. Quant au caséum, que nous avons recueilli sur un filtre, il paraissait altéré, sa couleur était brune, et il se trouvait en quantité un peu moindre que celle que nous avions rencontrée dans le fromage analysé au sortir des caves. Ce caséum desséché ne pesait que 40^{gr},23, de telle sorte que 100 grammes de fromage, conservés pendant un an et traités par l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, nous ont donné les résultats suivants :

Caséum....................	40,23
Margarine.................	16,85
Oléine....................	1,48
Chlorure de sodium.........	4,45
Eau.......................	15,16
	78,17

Les substances qui font défaut doivent naturellement se trouver en dissolution dans l'eau où l'on a fait bouillir le fromage. Cette eau avait en effet pris une teinte jaunâtre ; elle possédait d'ailleurs une odeur forte et une saveur piquante qui rappelait celle du fromage. Nous avons additionné ce liquide d'eau de baryte, puis nous l'avons soumis à la distillation. Un abondant précipité s'est formé dans le vase dans lequel nous opérions, en même temps qu'il s'est dégagé une odeur ammoniacale très-manifeste. Le tout a été introduit dans une cornue à laquelle on a adapté un récipient, et les vapeurs qui se sont dégagées du liquide sont venues se condenser dans le récipient entouré d'eau froide. Ces vapeurs étaient alcalines et contenaient de l'ammoniaque dont nous avons constaté la réaction alcaline et l'effet sur une baguette de verre imprégnée d'acide chlorhydrique. Après avoir saturé ce liquide par de l'acide sulfurique, il s'est produit un composé que nous avons

les avons additionnés d'une certaine quantité d'eau, mis ce liquide en ébullition et filtré le liquide bouillant. Le mélange sur lequel nous opérions s'est séparé en deux parties : l'une d'elles est entrée en dissolution dans l'eau bouillante, dont nous l'avons séparée par évaporisation au bain-marie, l'autre y est demeurée insoluble. Cette dernière a été desséchée, puis pesée. Son poids était de $4^{gr},58$, représentant un poids de $4^{gr},30$ d'acide caprique, car le sel de baryte sur lequel nous opérions était du caprate de baryte, ainsi que nous l'apprend l'analyse suivante :

I. $0^{gr},369$ de sel de baryte ont donné 0,675 CO^2 et 0,260 HO.
II. $0^{gr},867$ de sel de baryte ont donné 0,276 de baryte.

De là on déduit en centièmes :

		Calcul.
Carbone	49,86	50,20
Hydrogène	7,85	7,95
Oxygène..........	10,46	10,26
Baryte.......... ...	31,83	31,79
	100,00	100,00

Ces résultats nous conduisent à admettre que le sel de baryte sur lequel nous avons opéré était du caprate de baryte; mais, suivant notre habitude, nous avons voulu isoler l'acide afin de pouvoir en constater les propriétés. Pour cela nous avons traité le sel de baryte par l'acide sulfurique : il s'en est séparé un corps gras qui, repris par l'alcool bouillant, s'est déposé en aiguilles par le refroidissement. Ce corps gras, qui est resté solide jusqu'à 118 degrés, possède une odeur très-forte qui rappelle celle du fromage de Roquefort; sa saveur est très-piquante et rappelle également celle du fromage qui a vieilli. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose avant d'entrer en ébullition. En un mot, tous ses caractères prouvent que nous avons affaire à l'acide caprique, dont la présence a été

signalée par M. Redtenbacher dans les produits de l'oxydation de l'acide oléique par l'acide azotique.

Le produit, qui était resté en dissolution dans l'eau chaude, a été obtenu par évaporation de ce liquide. Son poids était de 3gr,02. Soumis à l'analyse il a conduit aux résultats suivants :

I. 0gr,495 de sel de baryte ont donné 0,817 CO^2 et 0,312 HO.
II. 0gr,886 de sel de baryte ont donné 0,323 de baryte.

De là on déduit en centièmes :

		Calcul.
Carbone........ ..	44,85	45,50
Hydrogène	6,99	7,10
Oxygène....	11,71	11,38
Baryte...........	36,45	36,02
	100,00	100,00

Les résultats de cette analyse nous conduisent à admettre que le sel analysé était du caprylate de baryte, et pour nous en assurer nous avons pris une certaine quantité de ce sel que nous avons traitée par l'acide sulfurique. L'acide gras séparé a été repris par l'alcool chaud et a cristallisé par le refroidissement dans l'intérieur de ce liquide. Le corps ainsi obtenu fond à une basse température, entre en ébullition à 230 degrés, mais alors se décompose en partie. Son odeur n'est pas très-forte, sa saveur n'est pas piquante; en un mot, il rappelle par ses propriétés celles que les chimistes attribuent à l'acide *caprylique* qu'ils ont trouvé également dans les produits de l'oxydation de l'acide oléique.

En résumé, les sels de baryte que nous sommes parvenu à séparer les uns des autres en mettant à profit leurs différences de solubilité dans l'eau chaude, sont le butyrate, le caproate, le caprate et le caprylate de baryte. Nous avons d'ailleurs pesé ces différents sels et obtenu les résultats

suivants :

Butyrate de baryte.	$8^{gr},30$	représentant	$4^{gr},71$ d'acide butyrique.
Caproate de baryte.	10,05	»	6,37 d'acide caproïque.
Capraté de baryte..	4,58	»	3,30 d'acide caprique.
Caprylate de baryte.	3,02	»	2,06 d'acide caprylique.

D'après cela, comme dans le fromage de Roquefort qui a vieilli ces acides sont saturés par de l'ammoniaque, nous pouvons représenter sa composition de la manière suivante :

Caséum....................	40,23
Margarine....................	16,85
Oléine....................	1,48
Butyrate d'ammoniaque......	5,62
Caproate d'ammoniaque.....	7,31
Caprylate d'ammoniaque....	4,18
Caprate d'ammoniaque.......	4,21
Chlorure de sodium.........	4,45
Eau....................	15,16
	99,49

Nous sommes donc autorisé à dire que l'on trouve dans le fromage de Roquefort qui a été conservé pendant une année au contact de l'air, indépendamment de la margarine et de l'oléine, tous les produits de l'oxydation de cette dernière substance ; et comme l'oléine qui se trouvait dans le fromage frais a presque entièrement disparu, il faut en conclure que les acides butyrique, caprique, caprylique et caproïque sont les résultats de l'oxydation qu'a éprouvée cette substance. Tous ces acides se retrouvent également dans le beurre qui a vieilli, mais avec cette différence que dans le fromage de Roquefort ils sont saturés par de l'ammoniaque, et ce sont ces sels ammoniacaux qui donnent au fromage une saveur différente de celle du beurre rance, dont les acides sont pourtant les mêmes, mais qui ne sont point saturés par une base.

A l'époque où M. Chevreul entreprit son célèbre travail sur les corps gras, il s'occupa de l'étude du beurre, et trouva dans cette substance, devenue rance, les acides butyrique, caprique et caproïque. Malgré l'état d'imperfection dans lequel se trouvait à cette époque l'analyse organique, cet habile chimiste sut parfaitement distinguer ces acides et en fit même une étude fort complète. Depuis lors un grand nombre de savants se sont occupés du même sujet. Nous citerons en particulier M. Lerch, qui, après avoir saponifié le beurre rance, le distilla avec un excès d'acide sulfurique faible et parvint ainsi à obtenir jusqu'à cinq acides volatils, qui sont les acides butyrique, caproïque, caprique, caprylique et vaccinique.

M. Bromeis (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLII, p. 46) a étudié également la constitution du beurre et y a trouvé, indépendamment de l'oléine et de la margarine, de l'acide butyrique.

On voit, d'après la concordance de ces résultats avec ceux que nous avons obtenus nous-même, qu'il faut attribuer à l'oléine le rancissement du beurre, comme indubitablement c'est à l'oxydation de cette substance qu'il faut attribuer la production des différents acides dont nous avons constaté la présence dans le fromage de Roquefort. La seule différence qui paraît exister, c'est que dans le beurre ces acides sont à l'état de liberté, tandis que dans le fromage ils sont combinés à l'ammoniaque. C'est particulièrement au caprate d'ammoniaque que le fromage de Roquefort qui a vieilli doit cette saveur piquante qui lui est particulière.

Nous croyons avoir démontré que le caséum se transforme dans l'intérieur des caves de Roquefort en une substance grasse ayant la plus grande analogie avec le beurre, puisqu'elle se compose de margarine et d'oléine associées à peu près dans les proportions où on les retrouve dans cette dernière substance. Il nous reste à établir que cette trans-

formation se produit sous l'influence de la végétation mycodermique qui se développe à la surface du fromage.

Nous avons déjà eu l'occasion de dire qu'à peine le fromage est placé dans l'intérieur de la cave, qu'il se recouvre d'un duvet blanc et soyeux formé par les expansions d'un végétal mycodermique du genre *Penicillium*, et c'est évidemment à ce végétal qu'est due la transformation qu'éprouve le caséum. En effet, elle ne s'observe que lorsque le développement du mycoderme n'a pas lieu, et elle se produit d'autant plus rapidement que la végétation est plus abondante. On juge, dans le pays, de la bonté d'une cave par la rapidité et l'abondance avec laquelle le végétal mycodermique se développe; et comme c'est particulièrement à la surface du fromage que se porte son action, il arrive bientôt un moment où la transformation du caséum est complète, et qu'il ne trouve plus les éléments nécessaires à sa nourriture. Alors il cesse de se produire, et le fabricant considère le fromage comme étant parvenu à son point de maturité et le retire de la cave pour le livrer à la consommation.

En examinant la nature du caséum, il est facile de se rendre compte du mode de transformation qu'il a dû subir sous l'influence du végétal mycodermique pour se changer en matière grasse. Le mycoderme a besoin pour vivre de s'approprier de l'ammoniaque, de l'eau et du carbone. Or il emprunte ces divers principes au caséum, qui, perdant ainsi une partie de ses éléments, associe les autres de manière à en former de la matière grasse excmpte d'azote. Si en effet on retranche du caséum, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{48}H^{36}Az^{6}O^{6}$, l'azote à l'état d'ammoniaque, on obtient le composé représenté par la formule $C^{48}H^{18}O^{6}$, qui, calculée en centièmes, donne les résultats suivants :

Carbone	81,35
Hydrogène	5,08
Oxygène	13,57
	100,00

substance dont la composition ne s'éloignerait guère de celle des corps gras. Si nous admettons que 38 équivalents de carbone, 8 d'hydrogène et 4 d'oxygène ont été empruntés à cette même substance pour les besoins de la nutrition du végétal, nous retombons sur le composé dont la formule $C^{10}H^{10}O^{2}$ représente la composition de la margarine.

On peut démontrer que les choses se passent ainsi que nous venons de le dire, en faisant l'analyse du végétal mycodermique ; et comme il n'a pu emprunter le carbone et l'azote qu'il contient qu'au caséum sur lequel il s'est développé, on doit retrouver dans sa constitution ces deux corps associés dans les rapports de 6 équivalents d'azote contre 38 équivalents de carbone, ou en poids dans le rapport de 21 à 57. Or, voici les résultats que nous avons obtenus.

Le végétal mycodermique, enlevé de la surface du fromage avec les précautions nécessaires pour ne pas entraîner avec lui de caséum, a été desséché dans une étuve à 100 degrés, puis soumis à l'analyse ordinaire. L'azote a été déterminé par la méthode de MM. Will et Warrentrap, modifiée par M. Peligot. Voici les résultats obtenus :

I. $0^{gr},505$ de substance ont donné 1,125 CO^2 et 0,340 HO.
II. $0^{gr},813$ de substance ont donné 0,180 d'azote.
III. 0,413 de substance ont donné 0,928 CO^2 et 0,275 HO.
IV. 0,665 de substance ont donné 0,154 d'azote.

Ces résultats, calculés en centièmes, nous conduisent

aux nombres suivants :

	I.	II.
Carbone	60,59	62,46
Hydrogène	7,52	7,40
Azote	22,14	23,16
Oxygène	9,75	6,98
	100,00	100,00

On voit d'après ces résultats que non-seulement le carbone et l'azote se trouvent dans les rapports de 57 à 21, mais encore que le végétal mycodermique ne paraît avoir emprunté qu'à la substance sur laquelle il se développe les éléments qui entrent dans sa constitution.

Nous avons dit en commençant qu'à la question que nous venons de traiter se rattachent une foule de phénomènes se produisant sous l'influence de forces vitales et qui peuvent recevoir une explication toute naturelle d'après ce que nous avons vu se produire sous l'influence de forces analogues.

On sait que les matières grasses sont destinées à être brûlées dans l'acte respiratoire, et lorsque, par une cause quelconque, nos aliments ne peuvent fournir ces principes à l'organisation animale, cette dernière s'affaiblit et ne tarde pas à se détruire. Si l'animal est complétement privé de nourriture, son affaiblissement est encore bien plus rapide, et sa mort bien plus prompte. Dans ce cas son amaigrissement est si rapide, qu'on est tenté d'admettre que ses tissus ont été en partie brûlés par l'oxygène de l'air. Ne pourrait-on pas croire que dans ces conditions une partie des tissus qui composent les organes se sont transformés en matière grasse, et que c'est cette dernière qui a été attaquée par l'oxygène? Ce qui porterait à croire qu'il en est ainsi, c'est l'observation faite sur les animaux hibernants, lesquels accumulent pour l'époque à laquelle ils vont être plongés dans leur sommeil léthargique une quantité con-

sidérable de graisse qui doit servir à leur respiration tout le temps pendant lequel ils sont privés de nourriture. La facile oxydabilité de l'oléine, et la résistance énergique qu'apportent à l'action de l'oxygène les tissus et les muscles, rendent cette hypothèse très-vraisemblable.

Ne serait-ce pas un changement analogue qui se produirait dans les muscles des cadavres enfouis dans le sol, et la formation du gras de cadavre ne serait-elle autre chose que la transformation de la fibre musculaire en corps gras sous l'influence de causes analogues à celles que nous avons signalées? Ce qui nous porterait à le croire, c'est que le fromage de Roquefort, conservé pendant quelques années dans des vases hermétiquement clos, présente l'apparence oléagineuse d'une matière grasse souillée par des produits humiques résultant de l'altération de la matière azotée.

Enfin il est une dernière circonstance dans laquelle la production de matières grasses paraît avoir lieu aux dépens de substances albumineuses et dans des circonstances analogues à celles que nous avons signalées. Nous avons en effet observé depuis longtemps que dans toute fermentation il y a production de matière grasse, et on sait aujourd'hui que toute fermentation est le résultat du développement d'un mycoderme qui a besoin pour se nourrir de se trouver en présence d'une matière azotée. N'est-on pas en droit d'admettre, d'après ce que nous avons exposé, que c'est la matière albuminoïde qui, après avoir cédé au végétal une partie de ses éléments, associe les autres sous forme de matière grasse? N'est-il pas également probable que la glycérine, qui a été découverte par M. Pasteur dans les produits de la fermentation alcoolique, provient du dédoublement d'une matière grasse sous l'influence des forces vitales qui se trouvent en jeu?

NOTICE SUR L'EMPLOI DU WOLFRAM;

PAR M. LE GUEN,
Chef d'escadron d'artillerie.

L'idée d'améliorer l'acier en l'alliant à un autre métal date déjà de longtemps. Sous la Restauration, M. Bréant, vérificateur général des essais de la Monnaie de Paris, attribuait à une pareille cause la supériorité des sabres orientaux. Il fit des analyses pour rechercher s'ils contenaient de l'or, de l'argent, du palladium ou du rhodium, et n'y ayant trouvé aucun de ces métaux il n'en persista pas moins dans son opinion. Il parvint à produire, par divers alliages, des aciers damassés, dont l'un formé de $\frac{1}{2}$ pour 100 de platine sur 100 de métal servit à faire d'excellents rasoirs, et une lame damassée qui figura à l'une des expositions de Paris. Depuis lors, d'autres métaux, le molybdène, le chrome, le tungstène, le titane, l'aluminium, ont été reconnus susceptibles de donner des résultats analogues. La tentative d'analyser des fragments de lames orientales fut renouvelée, dit-on, il y a quelques années, par un chimiste de Vienne, M. Köhler, qui découvrit le métal dont la présence dans le damas de l'Inde avait été soupçonnée. C'est le tungstène, et, d'après les renseignements recueillis, il existe dans la mine même mêlé au minerai de fer dans les proportions les plus favorables à l'acier. Il restait à utiliser d'une manière pratique la connaissance de ce fait. Le tungstène à l'état de pureté coûte très-cher; pour mettre les produits à la portée de l'industrie il fallait un moyen plus économique, et le wolfram, dont la Bohême possède les mines les plus riches et les moins chargées de matières étrangères, se présentait naturellement.

Des recueils allemands récemment publiés, quand le *Bulletin de la Société d'Encouragement* du mois de

mai 1860 en a donné des extraits, parlent des premiers essais dans cette voie. Ainsi un Mémoire de M. Sperl apprend que dès 1855 et 1856 M. Jacob, de Vienne, avec le concours de M. Köhler, entreprit sur une grande échelle, à la manufacture d'acier de Reichraming, en Styrie, des expériences sur la fabrication des aciers au wolfram. Le produit obtenu offrit à la rupture une résistance plus grande que celle des meilleurs aciers connus, et les outils qu'on en fabriqua eurent une plus longue durée. Vers la même époque, la *Gazette de Cologne* insérait une Notice sur la constitution chimique du wolfram et les procédés à suivre pour le purifier et le réduire. Un Rapport de M. Wurm, lu le 4 mars 1859 à la Société des Arts et Métiers de la basse Autriche, disait que dans une fabrique à Kapfenberg, près de Steyer (Autriche), on fait de l'acier au wolfram, lequel est bien supérieur à l'acier anglais pour la fabrication des outils. Il attribue à M. Mayr, de Léoben, la première production en grand de cet acier, ce en quoi il semble se tromper, d'après les dates données par M. Sperl. Une communication faite à la Société Polytechnique de Berlin constatait aussi qu'en Prusse il se fabriquait de l'acier au tungstène, principalement par une compagnie établie à Bochum, en Westphalie.

En France, où il existe près de Limoges un gîte wolframifère connu depuis longtemps, mais jusqu'alors non exploité, l'on entreprit également d'en tirer parti. M. Köhler, devenu acquéreur de cette mine, s'en occupa sur les lieux, même après avoir cessé d'en être propriétaire. Ce wolfram français fut appliqué dans les forges de M. Dietrich, à Niederbronn en Alsace, et sous la direction de M. Köhler, à l'amélioration de l'acier. Mais l'usine n'a pas continué cette fabrication, soit que les bénéfices n'aient pas couvert les frais de production, soit pour tout autre motif. Dans une industrie nouvelle il doit y avoir, en effet, des erreurs résultant du défaut d'expérience. Ainsi il est arrivé que la

combinaison qu'on croyait avoir produite n'avait pas eu lieu. M. Tresca fit l'analyse de barreaux d'acier qu'on avait apportés au Conservatoire pour être éprouvés et qu'on supposait à des titres différents d'alliage; aucun ne renfermait de tungstène. M. Talabot a également fait des alliages de wolfram et d'acier dans son vaste établissement de Toulouse; on s'en est servi pour fabriquer divers outils et des limes de qualité supérieure. Néanmoins ces essais sont suspendus, non que les bons résultats en soient contestés, mais parce qu'ils n'étaient pas constants. Ce manque de certitude dans l'opération peut être attribué à de certains détails, à ce que dans les ateliers on appelle *le tour de main*, et qui doit s'acquérir par une longue pratique.

La *Presse scientifique des deux mondes,* en 1860, a parlé des aciers puddlés au wolfram que M. Schimmelbush fait dans une usine de l'Autriche. Cet acier, dit l'auteur, est propre à la fabrication des outils qu'on avait faits jusqu'ici avec l'acier fondu; ils sont aussi bons et beaucoup moins chers. Il fit aussi des recherches, mentionnées au journal *l'Invention* en 1860, sur l'amélioration des fontes par le wolfram. Il trouva qu'elles acquièrent ainsi de la ténacité, que les fontes au coke les plus mauvaises, celles renfermant du soufre ou du phosphore, deviennent fortes et résistantes. La proportion de $\frac{1}{2}$ à 1 pour 100 de wolfram suffit, d'après cet ingénieur, pour qu'elles donnent du fer et des tôles de première qualité; il indique plusieurs procédés pour opérer le mélange.

Dans un Rapport en date de septembre 1860 et inséré dans les *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, M. Tresca donne le résultat d'expériences de flexion auxquelles il a soumis cinq barreaux que M. Dubreuil, propriétaire actuel de la mine de Puy-les-Vignes, désirait voir éprouver. Dans l'un la fonte était ordinaire, dans les quatre autres elle était alliée de wolfram français dans les proportions de $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et 1 pour 100. L'épreuve montra

que, dans ces limites, la ténacité et l'élasticité augmentent avec la dose de minerai. M. Tresca remarqua en même temps que la fonte employée pour cet alliage avait peu de force, la plus grande résistance obtenue étant restée inférieure à celle de bonnes fontes ordinaires non alliées.

Le changement de l'artillerie de côtes, adopté en principe vers la fin de 1860, semblait une occasion opportune d'en améliorer le métal. Au commencement de 1861 j'adressai un Mémoire sur ce sujet à M. le Ministre de la Guerre. Peu après je pus me rendre à l'étranger pour recueillir de nouveaux renseignements. J'en revins avec une certaine quantité de wolfram, et à mon passage à Paris, trois mois après la présentation de mon Mémoire, j'allai m'informer de ce qu'on pensait de ce projet. La proposition d'employer le wolfram était nouvelle au Ministère de la Guerre. Au Dépôt central de l'artillerie on m'adressa au directeur du laboratoire de chimie, M. le capitaine Caron, à qui mon Mémoire avait été remis. L'opinion de cet officier était alors loin d'accorder au wolfram les avantages que, par suite d'une étude plus approfondie, il lui a reconnus depuis. Le wolfram, pensait-il, pouvait convenir pour améliorer les fontes médiocres, mais il était douteux qu'il y eût avantage à l'employer pour celles de l'artillerie. Ses doutes n'étaient guère moindres à l'égard de l'acier.

Les applications à l'acier avaient déjà reçu une assez grande extension, d'après ce qui précède; quant à la fonte, on en était resté à peu près à la théorie, sauf quelques essais fort restreints. Des expériences étaient donc nécessaires pour éclaircir plusieurs points : j'ai exposé dans une petite brochure, qui a paru en 1861, celles que j'entrepris cette année sur la fonte de fer. Je ne répéterai ici ni le détail des opérations, ni ce qui est relatif à la composition chimique du wolfram et aux réactions qui ont lieu, ni enfin d'autres considérations. Je rappelle seulement les résultats : je m'étais servi de wolfram français et d'une fonte déter-

minée, anglaise et grise, à la marque Gartsherrie. Des barreaux, les uns de fonte pure, les autres alliés de 1, 1 $\frac{1}{2}$, 2 et 2 $\frac{1}{2}$ pour 100 de wolfram, soumis aux mêmes épreuves, démontrèrent que dans ces limites la ténacité croît avec la dose de wolfram. A 2 $\frac{1}{2}$ pour 100 l'accroissement était d'environ un tiers de la ténacité primitive. La dureté avait aussi augmenté, non pas assez pour empêcher le travail de la scie, de la lime et du burin, mais de manière à faire présumer qu'on approchait du point où la fonte continuant à devenir plus dure pourrait bien se rompre sous un effort moindre. En effet, un barreau coulé plus tard avec la même fonte, alliée à 3 pour 100 de wolfram, résista moins que le précédent. En conséquence, 2 $\frac{1}{2}$ pour 100 me paraît la proportion capable de donner à l'alliage son maximum de ténacité lorsqu'on opère avec une fonte neuve et grise de la nature de celle que j'ai indiquée. Par induction l'on est amené à penser que, lorsque la fonte à traiter est dure et résistante, la quantité de wolfram doit diminuer; en la supposant égale à 2 pour 100 on doit être bien près de la vérité.

Désirant connaître par des expériences directes l'effet du wolfram sur les fontes composées les plus résistantes, l'influence de plusieurs fusions successives, et la différence d'action des minerais français et allemand, j'ai exécuté en 1863, à la fonderie du port militaire, à Brest, d'autres essais d'où résultent les faits suivants.

Les fontes composées de fonte neuve et de vieille fonte, dans des proportions propres à leur donner une grande résistance, ont acquis un nouveau degré de force par une addition de wolfram de très-peu inférieure à 2 pour 100.

Dans l'une, formée à parties égales de fonte neuve anglaise d'Yféra-Anth et de vieille fonte truitée, l'augmentation de résistance à la rupture par centimètre carré a été, avec du wolfram français, de 44^{kil},4.

Dans une autre, formée d'un tiers de la même fonte an-

glaise et de deux tiers de fragments de vieux canons, l'augmentation, avec du wolfram allemand mis dans la même proportion, a été de $67^{kil},9$ par centimètre carré.

Soumises à une seconde fusion, les fontes au wolfram ont conservé leur supériorité sur les fontes ordinaires correspondantes. Après cette opération la différence en faveur de la première fonte au wolfram était de $26^{kil},2$, c'est-à-dire un peu moins forte; la même différence en faveur de la seconde était de $69^{kil},15$.

Ainsi l'efficacité du wolfram allemand, déjà plus grande à la première fusion, a conservé sa supériorité après la seconde.

Une troisième fusion des mêmes fontes ayant été opérée cette fois directement dans un fourneau à la Wilkinson, au lieu de l'être en creuset comme précédemment, la ténacité de la fonte au wolfram a encore dépassé celle de la fonte ordinaire correspondante. D'où l'on peut conclure que l'action du wolfram subsiste lorsqu'on fond directement dans un fourneau, et qu'elle se maintient après plusieurs fusions successives.

Dans la fonte composée d'un tiers d'Yféra-Anth et de deux tiers de fragments de vieux canons, la résistance à la rupture, après la seconde fusion, a dépassé de près d'un tiers celle de la fonte ordinaire correspondante, et dépassé de 42 kilogrammes celle de la fonte la plus tenace, composée antérieurement dans le port.

Une autre preuve de la supériorité des fontes au wolfram résulte de l'examen des flèches de courbure produites par des poids égaux. Elles sont moins grandes que pour les fontes ordinaires correspondantes; d'où il suit que celles au wolfram sont plus élastiques et plus résistantes.

Il suffit pour la fonte que le wolfram soit pulvérisé, mais non réduit. Le minerai français est en outre grillé pour le dépouiller le plus possible du soufre et de l'arsenic qu'il contient. Quant au wolfram allemand, on le pulvérise seu-

lement, et il n'avait pas subi d'autre préparation, étant probablement plus pur. La réduction se fait au milieu de la masse liquide, aux dépens du carbone de la fonte; et celle-ci, par la diminution de son carbone et l'alliage avec le tungstène, tend à se rapprocher de la nature de l'acier.

En 1862, M. Caron fit, au laboratoire du Dépôt central de l'artillerie, des expériences dont la relation, intitulée: *Des effets produits par l'introduction des métaux du wolfram dans la fabrication du bronze, etc.*, a paru dans les *Annales de Chimie et de Physique*. Ces essais, qui n'ont point porté sur la fonte, ont donné des résultats notables pour l'acier.

La même année fut publiée une brochure très-remarquable d'un général italien, M. le baron Sobrero, sur la constitution du fer, de l'acier et de la fonte. L'auteur, qui s'est occupé longtemps de la métallurgie du fer, pense que pour rendre permanente la combinaison du carbone et du fer dans l'acier, il faut le concours de l'oxyde d'un métal de difficile réduction et qui soit susceptible de s'y dissoudre à l'état d'oxyde : manganèse, titane, tungstène ou autre métal analogue. A l'appui de cette opinion il cite des minerais manganésifères moins purs que d'autres minerais ne contenant pas de manganèse, et qui donnent du fer et de l'acier de meilleure qualité. La fonte provenant de minerais manganésifères est également plus résistante. Le rôle de ce métal consiste à s'opposer à la séparation du carbone, même dans le fer, qui doit en contenir un peu, sans quoi il n'aurait ni dureté ni ténacité. Dans la fonte liquide, le manganèse produit un mouvement moléculaire qui, pendant le refroidissement, empêche la séparation du fer et du carbone, le constitue à l'état de fonte blanche, et que l'auteur explique ainsi : l'oxyde de manganèse se réduit facilement à l'état de protoxyde, mais alors il s'établit entre le manganèse et le carbone, tous deux avides d'oxygène, un équilibre instable d'où naît le mouvement moléculaire. La même chose

peut se dire de l'acier. D'autres corps susceptibles d'imprimer un mouvement dans la fonte maintiennent également l'union de ses éléments.

D'après cette manière de voir, qu'appuient de savantes considérations, il faudrait envisager autrement qu'on ne l'a fait jusqu'ici ce qui se passe dans le mélange de wolfram. Ce ne sont plus les métaux de ce minerai qui s'allieraient à la fonte ou à l'acier, mais les oxydes de manganèse et de tungstène qui, dissous dans la masse, lui imprimeraient le mouvement moléculaire. La raison pour laquelle le wolfram n'a pas besoin d'être réduit quand on l'ajoute à la fonte serait alors qu'il s'agit d'y introduire les oxydes mêmes. Mais cette théorie ne justifie pas la méthode suivie à l'égard de l'acier, pour lequel, en Allemagne comme en France, on se sert de wolfram réduit. Dans cette lutte d'affinités pour l'oxygène, ne peut-il pas arriver qu'au moment où la prépondérance du carbone est la plus forte il se forme de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique qui se dégage, et qu'alors la portion réduite du métal se combine directement? Lorsque ensuite la prépondérance appartient à ce dernier, où prendra-t-il l'oxygène qu'il a perdu, surtout si l'on a soin d'opérer à l'abri du contact de l'air?

Quelles que soient les réactions qui ont lieu, c'est dans la composition chimique des deux minerais qu'il faut chercher la cause de leur différence d'efficacité. Le wolfram contient généralement des matières étrangères, du soufre, de l'arsenic, un peu de silice. Celui de Zinnwald, dont je me suis servi, passe pour le moins impur ; un fragment en a été analysé à Brest et n'a donné aucune trace de soufre ni d'arsenic. Néanmoins le minerai de cette localité n'en est pas exempt, car lorsqu'on doit le préparer pour l'acier on le purifie par le même traitement qu'en France. Mais dans la fonte, suivant M. Schimmelbush, l'influence nuisible de ces substances est combattue par le wolfram, et il se contente alors

de pulvériser le minerai sans le griller. Pourtant, avec un autre moins pur, il serait prudent de le soumettre à un grillage. Il semble, d'après cela, que la cause de la différence est ailleurs et qu'elle réside dans les éléments constitutifs eux-mêmes. Or, il ressort de ce qui est dit plus haut que ce n'est pas le tungstène seul qui agit, et qu'il faut tenir grand compte du manganèse. Afin d'avoir des données plus comparables entre elles, je me baserai sur les résultats trouvés par un même chimiste, Ebelmen, qui a fait l'analyse des wolframs de Limoges et de Zinnwald. Il a trouvé, dans les deux, la quantité d'acide tungstique sensiblement égale ; mais le wolfram de Limoges contient sur 100 parties :

Protoxyde de fer......	19,19
Protoxyde de manganèse	4,48

celui de Zinnwald contient :

Protoxyde de fer......	9,62
Protoxyde de manganèse	13,96

Ainsi les rôles des protoxydes de fer et de manganèse sont pour ainsi dire intervertis d'un minerai à l'autre, la relation atomique restant la même. Le wolfram de Zinnwald contient donc autant de tungstène et trois fois plus de manganèse, d'où il paraît naturel de conclure que c'est à ce dernier métal qu'il doit sa supériorité.

SUR LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE LA GLACE;

PAR M. BERTIN.

En décrivant, dans le tome LXIX de ces *Annales* les anneaux que produit la glace ordinaire dans le microscope polarisant, je croyais faire connaître un fait nouveau. Je

savais bien que la glace était un cristal uniaxe positif, mais je pensais que ce double caractère lui avait été assigné par suite d'observations faites sur les gros cristaux de glace qu'on a quelquefois rencontrés. Le seul Mémoire *sur les propriétés optiques de la glace,* que j'aie trouvé dans les recueils scientifiques, était bien fait pour me confirmer dans cette opinion. C'est un travail de M. Schmid, d'Iéna, inséré au tome LV, p. 472, des *Annales de Poggendorff*. L'auteur a vu des glaçons, soumis à un dégel très-lent, se désagréger en cristaux rhomboédriques; ces cristaux, ayant été taillés en lames perpendiculaires à l'axe du rhomboèdre, lui ont donné des anneaux à double réfraction positive. Ce Mémoire ne renfermant aucune allusion à des recherches antérieures, j'en ai conclu que mes observations sur la glace ordinaire étaient nouvelles, et je les ai publiées. Je viens de m'apercevoir, et je m'empresse de le déclarer, que des observations semblables ont déjà été faites il y a plus de trente ans par M. Brewster, ainsi que le constate une Note insérée au tome XXXII, p. 399, des *Annales de Poggendorff,* Note que son titre de *Forme cristalline de la glace* avait fait échapper à mes investigations.

NOTE
sur les propriétés magnétiques de l'émail que donnent certains minéraux par l'action de la chaleur;

PAR MM. F. LAROQUE ET A. BIANCHI.

Dans la Note sur l'état magnétique de l'aérolithe de Montrejeau, communiquée à l'Académie dans la séance du 24 février, nous avons proposé d'admettre que la croûte est formée aux dépens de la masse siliceuse, transformée en émail par l'action de la chaleur développée pendant que la pierre météorique traverse l'atmosphère terrestre.

Les faits nouveaux que nous avons découverts et que nous croyons devoir communiquer à l'Académie afin de prendre date avant que nous puissions lui faire connaître les résultats de nos recherches annoncées sur l'état magnétique des minéraux et des roches à l'état naturel, et après avoir subi l'action de la chaleur, dévoilent l'origine certaine de la croûte des aérolithes.

Nous devons à l'obligeance du savant géologue, M. Leymerie, un échantillon de péridot et des échantillons de différentes variétés de pyroxènes.

Le morceau de péridot nous a paru des plus précieux dans l'intérêt de nos recherches, car on voit sur une partie de sa surface une croûte dont l'aspect est analogue à celui de la croûte des aérolithes. Les parcelles de la première sont magnétiques avec polarité. Nous en avons conclu que la croûte adhérente au péridot ne constitue pas un corps étranger, mais bien une matière minérale provenant du péridot transformé par la chaleur. En effet, en soumettant ce minéral à l'action de la flamme d'une lampe à alcool alimentée par un courant d'oxygène, nous sommes parvenus à le transformer en une matière noire, spongieuse, ayant le même aspect que la croûte, possédant les mêmes propriétés magnétiques. Et cependant le péridot est insensible à l'action d'un faisceau magnétique très-puissant.

Nous avons trouvé, de plus, que la *lherzolithe* (pyroxène ou roche de l'Ariége), d'abord insensible à la même action, se transforme par la chaleur en émail noir possédant le magnétisme polaire.

Nous pensons que, d'après ces faits nouveaux, il ne peut rester aucun doute sur l'origine de la croûte des aérolithes.

EXPÉRIENCES

sur la température d'ébullition de quelques mélanges binaires de liquides qui se dissolvent mutuellement en toutes proportions ;

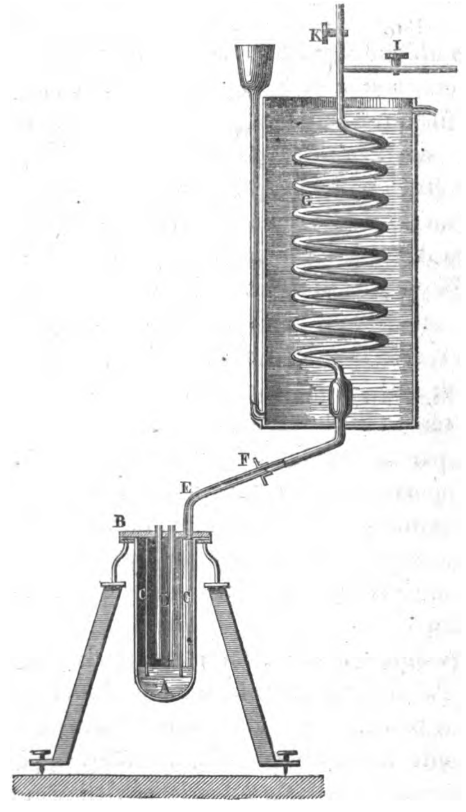
PAR M. ALLUARD,
Professeur au lycée de Clermont-Ferrand.

Dans un Mémoire sur les chaleurs spécifiques de la naphtaline à l'état solide et à l'état liquide, et sur sa chaleur latente de fusion, Mémoire qui a été inséré en 1859 dans le tome LVII des *Annales de Chimie et de Physique*, j'ai décrit une étuve à vapeur qui permet d'obtenir, aussi longtemps qu'on le désire, une température constante à un dixième de degré près, depuis 25 jusqu'à 220 degrés, au choix de l'expérimentateur. Je parviens à cette invariabilité de la température en faisant bouillir, au moyen d'une lampe à gaz, sous des pressions variables, plusieurs liquides homogènes ; mais il faut opérer avec un appareil construit avec soin, tenant bien et longtemps un vide plus ou moins avancé, et par suite étant toujours dispendieux. Les expériences rapportées dans cette Note ont pour but d'obtenir une température constante en se servant d'un appareil très-simple dont la construction n'exige pas un ouvrier habile, et même en se servant d'instruments que l'on a souvent sous la main.

Il y a quelques années, en mettant dans mon étuve à vapeur de l'alcool amylique brut tel qu'il sort des fabriques, et le faisant bouillir avec une lampe à gaz, j'ai été fort surpris d'obtenir invariablement aussi longtemps que je l'ai désiré la température de 90 degrés environ, et cela sans la moindre variation, tant que la lampe fut alimentée par du gaz de l'éclairage chassé d'un grand gazomètre sous pression constante. Or on sait que l'alcool amylique pur bout à 130 degrés : j'avais donc un liquide non homogène bouil-

lant à 40 degrés au-dessous de sa température d'ébullition, et avec une constance qu'on aurait pu attendre seulement d'un liquide chimiquement pur. Cette observation a été le point de départ du présent travail.

L'appareil qui a servi à ces recherches consiste en une petite cornue en cuivre rouge A, d'une capacité telle, que



300 centimètres cubes de liquide suffisaient à chaque expérience. Cette cornue est fermée par un couvercle boulonné B, qui porte un cylindre C plongeant un peu dans le liquide qu'on y a introduit, et muni de trous à sa partie supérieure

pour laisser échapper la vapeur ; puis deux petits tubes de fer D sont fixés dans le couvercle au milieu du cylindre C, on les remplit de mercure, et on y plonge un thermomètre. Enfin, un tube coudé en cuivre rouge E traversant le couvercle de la cornue en dehors du cylindre C sert de sortie à la vapeur : ce tube est réuni par un raccord F à un serpentin G ayant 3 mètres de long environ, et entouré d'une colonne d'eau froide renouvelée à tout moment par un courant rapide. Ce serpentin est surmonté d'un tube en T dont chaque branche est munie d'un robinet ; l'une des branches K communique avec un manomètre, et l'autre I avec une machine de compression. La petite cornue A est supportée par trois pointes en bois fixées elles-mêmes sur un trépied en fer à vis calantes, trépied éloigné de la cornue de 5 centimètres au moins dans ses parties les plus rapprochées ; et lorsqu'on chauffe la cornue avec une lampe à gaz à toile métallique, elle se trouve entourée d'une colonne ascendante d'air chaud.

Je rappellerai, sans entrer dans plus de détails, que les thermomètres dont je me sers sont des thermomètres à échelle arbitraire, construits par moi-même, en suivant scrupuleusement les procédés qui sont employés par M. Regnault dans son laboratoire de physique du Collége de France.

Mélanges d'éther et de sulfure de carbone.

L'éther du commerce a été purifié par les procédés ordinaires. Une première fois il a été agité fortement et à plusieurs reprises avec de l'eau, de manière à lui enlever la totalité de l'alcool qu'il renferme : puis on l'a décanté avec un siphon, et, après l'avoir abandonné pendant 24 heures sur une grande quantité de chlorure de calcium pulvérisé, il fut distillé au bain-marie vers 50 degrés. Le produit de cette distillation fut mis de nouveau avec du chlorure de calcium pulvérisé, abandonné sur lui encore 24 heures, et

enfin distillé une seconde fois. L'éther ainsi obtenu, étant introduit dans l'appareil, entrait en ébullition à 35°,5 à la pression normale de $0^m,760$. Quant au sulfure de carbone, on distilla trois fois au bain-marie celui du commerce, et après cette purification il bouillait à 47°,7 sous la pression normale.

Le premier mélange qui fut introduit dans la cornue renfermait 150 grammes d'éther et 300 grammes de sulfure de carbone : les deux liquides y étaient dans le rapport de 1 d'éther et 2 de sulfure de carbone. On fit bouillir ce mélange sous la pression atmosphérique. On y parvint en mettant ce mélange en ébullition, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, parce que l'appareil étant fermé dès le commencement de l'expérience, l'air qui y était contenu s'était dilaté. On ouvrait ensuite le robinet de communication avec la machine de compression qui n'était pas réunie d'abord à l'appareil, l'excès d'air s'échappait dans l'atmosphère : on fermait aussitôt le robinet, et on continuait l'ébullition sous la pression atmosphérique, ce qui était indiqué par le manomètre. Il y avait à craindre que le mélange ne restât pas constitué dans les proportions indiquées, et qu'il y eût perte du liquide le plus volatil. On a constaté directement, chaque fois, que cette perte était nulle ou insignifiante : un aéromètre sensible plongé dans le mélange donnait, après comme avant l'expérience, les mêmes indications, lorsqu'il était ramené à la même température ; ou bien on vérifiait, avec le flacon à densité de M. Regnault, que le volume du mélange qui affleurait au point de repère ne changeait pas de poids ; ou bien encore qu'un tube en U entouré d'un mélange réfrigérant et mis près du robinet I s'humectait à peine. Avec le mélange de 1 d'éther et 2 de sulfure, en opérant sous la pression de 730 millimètres, le thermomètre A marquait 36°,44, et le thermomètre B 36°,36 ; moyenne, 36°,4. Ensuite, la machine de compression étant réunie à l'appareil,

de l'air y était comprimé de manière à faire bouillir le mélange sous la pression normale 760 millimètres; la moyenne des températures était de 38°,0.

Je résumerai sous forme de tableau toutes les expériences relatives aux mélanges d'éther et de sulfure de carbone. Les détails dans lesquels je viens d'entrer suffiront, je pense, à le faire comprendre et à montrer le soin que j'ai apporté à ces expériences.

POIDS		RAPPORTS du poids du sulfure de carbone au poids d'éther.	MOYENNES DES TEMPÉRATURES DES THERMOMÈTRES A ET B SOUS LA PRESSION		DIFFÉRENCES des températures.
d'éther.	de sulfure de carbone.		atmosphérique de 730mm.	normale de 760mm.	
Éther seul			34°,4	35°,5	1°,1
150gr	300gr	2	36,4	38,0	1,6
78,94	300	3,8	38,2	39,8	1,6
55,55	300	5,4	39,8	41,7	1,9
30	300	10	41,1	43,0	1,9
15	300	20	43,0	45,5	2,5
Sulfure de carbone seul			41,9	47,7	2,8

Dans toutes ces expériences, la température d'ébullition restait invariable : les thermomètres A et B étaient observés à la distance de 1 mètre, avec une lunette de cathétomètre, ce qui permettait d'apprécier des dixièmes de division, et l'un d'eux, le thermomètre B, avait plus de six divisions pour un degré. Ces deux thermomètres étaient à réservoir cylindrique d'une petite capacité, et avaient par suite une grande sensibilité. Je puis assurer que quand la lampe à gaz est bien réglée, il n'y a pas une variation de $\frac{1}{4}$ de degré pen-

dant des heures entières, et avec un peu de précaution, il n'y a aucune variation appréciable. La durée moyenne de chacune des expériences était d'une demi-heure au moins; quelques-unes ont duré plusieurs heures.

Les poids d'éther et de sulfure de carbone ont été déterminés avec une bonne balance Bianchi qui peut peser 5 kilogrammes, à 1 centigramme près : on les a pris avec les précautions qu'exigent des liquides aussi volatils. Ces expériences apprennent, la première, qu'une quantité assez grande du liquide le moins volatil ne modifie que très-peu la température d'ébullition de l'autre liquide, et la dernière qu'une petite proportion ($\frac{1}{20}$) du liquide le plus volatil modifie d'une manière notable le point d'ébullition de l'autre. Les résultats ci-dessus indiqués sont assez rapprochés pour permettre d'obtenir facilement une température constante quelconque entre 35°,5 et 47°,7 : on changera un peu les proportions relatives d'éther et de sulfure de carbone, suivant la température qu'on voudra obtenir. Si l'on opère sous une pression atmosphérique un peu différente de la pression normale, les différences de température signalées dans la dernière colonne du tableau suffiront à montrer ce qu'on aura à faire.

Mélanges de sulfure de carbone et d'alcool.

L'alcool qui a servi dans ces mélanges a été préparé au laboratoire avec les précautions les plus minutieuses. On commençait d'abord par préparer de la chaux vive, qui, encore un peu chaude, était cassée en petits fragments et placée aussitôt dans le bain-marie de l'alambic où la distillation devait se faire; l'alambic était monté et fermé tout de suite, on agitait de temps en temps, et 24 ou 36 heures après on commençait la distillation. Les vases où l'on recueillait les produits de la distillation ne communiquaient avec l'atmosphère que par un tube dessiccateur. Cette opération a été répétée trois fois de suite sur de l'alcool à 90 de-

grés centésimaux. Quand on l'essaya avec le sulfate de cuivre desséché, ce sel est resté blanc ; et quand on l'agita avec la benzine, celle-ci a conservé sa limpidité. Du reste, cet alcool qui marquait 100 degrés à 15 degrés à l'alcoomètre, entrait en ébullition à 78°,6 sous la pression atmosphérique, et se maintenait invariablement à cette température tout en distillant. Voir les résultats obtenus.

POIDS		RAPPORTS du poids de l'alcool au poids de sulfure de carbone.	MOYENNES DES TEMPÉRATURES DES THERMOMÈTRES A ET B SOUS LA PRESSION		DIFFÉRENCES des températures.
de sulfure de carbone.	de l'alcool.		atmosphérique de 725mm.	normale de 760mm.	
Sulfure de carbone seul.			44°,7	47°,7	3°
150gr	300gr	2	46,1	48,1	2
75	300	4	49,1	51,0	1,9
60	300	5	55,1	57,2	2,1
50	300	6	59,1	61,0	2,1
37,5	300	8	62,1	64,0	2,1
25	300	12	65,7	67,5	1,8
15	300	20	70,0	71,5	1,5
10	300	30	72,6	74,1	1,5
5	300	60	75,5	77,0	1,5
Alcool seul.			77,06	78,5	1,54

Tous ces mélanges bouillent à des températures invariables, lorsque la lampe à gaz est bien réglée. Il est à remarquer aussi, comme précédemment, qu'une grande quantité d'alcool (300 grammes sur 150 grammes de sulfure) ne modifie que très-peu la température d'ébullition du liquide le plus volatil, tandis que très-peu de sulfure (5 grammes sur 300 grammes d'alcool) abaisse de 1°,6 le point d'ébullition de l'alcool. On trouvera facilement avec ce tableau dans quelles proportions on devra mêler les

deux liquides pour obtenir constante toute température entre 47 et 78 degrés.

Mélanges d'alcool et d'eau.

Ces mélanges ont été introduits dans une cornue en cuivre rouge tout à fait semblable à la cornue A où des fissures s'étaient formées, mais d'une plus grande capacité. On a opéré alors avec des quantités de liquides bien plus considérables. Un alcoomètre sensible servait à constater que les mélanges ne variaient pas de composition pendant les expériences : ses indications étaient les mêmes, avant et après l'ébullition dans l'appareil. On le constatait aussi avec le flaçon à densité. Voici les résultats trouvés :

POIDS		RAPPORTS du poids de l'eau au poids de l'alcool.	MOYENNES DES TEMPÉRATURES DES THERMOMÈTRES A ET B SOUS LA PRESSION		DIFFÉRENCES des températures.
de l'alcool.	de l'eau.		atmosphérique de 735mm,1.	normale de 760mm.	
Alcool seul			77°,5	78°,5	1°,0
300gr	450gr	1,5	81,85	82,85	1,0
300	900	3	83,1	84,05	0,95
200	1000	5	85,2	86,2	1,0
125	1000	8	36,2	87,25	1,05
100	1000	10	88,9	89,9	1,0
50	1000	20	92,2	93,2	1,0
60	1800	30	93,35	94,45	1,15
15	900	60	96,1	97,2	1,1
Eau seule			99,0	100,0	1,0

Il y aurait à faire ici les mêmes observations que sur les deux tableaux précédents. Je remarquerai seulement que les températures correspondantes à la pression normale 760 millimètres et consignées dans le dernier tableau dif-

fèrent en général de 1 degré des températures trouvées par Grœning, qui sont citées à l'article ALAMBIC du *Dictionnaire des Arts et Manufactures* de M. Laboulaye. Il n'y a aucun détail sur les expériences de Grœning : on ne dit pas à quelle pression elles ont été faites, et la composition des mélanges d'eau et d'alcool paraît avoir été obtenue avec l'alcoomètre. Du reste, Grœning donne 0,791 pour la densité de l'alcool à — 20 degrés centigrades, et l'on sait qu'à 0 degré elle est égale déjà à 0,8151 ; il donne aussi 75°,8 pour la température d'ébullition, tandis qu'elle est 78°,4. Les expériences de Grœning paraissent avoir été entreprises dans un but industriel, pour perfectionner la distillation des alcools.

Dans un grand nombre de recherches de chimie et surtout de physique, on a besoin d'une température maintenue rigoureusement constante pendant longtemps : on l'obtiendra facilement entre 35 et 100 degrés au moyen des tableaux ci-dessus rapportés. Tout le monde connaît l'appareil de M. Regnault qui sert à marquer le point 100 degrés des thermomètres : en remplaçant cet appareil par la cornue en cuivre rouge A ou même par une cornue en laiton, et lui donnant un peu plus de longueur, on pourra marquer sur un thermomètre un point quelconque entre 35 et 100 degrés, en employant un bon thermomètre étalon, et avec la même rigueur que le point 100. Dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIV, p. 203, M. Regnault a donné un procédé très-ingénieux pour graduer les thermomètres hypsométriques. Cette graduation peut se faire directement, avec autant d'exactitude et bien plus simplement, en mettant à profit les résultats de mes expériences.

Le chauffage au gaz introduit dans les laboratoires a déjà été et continuera encore longtemps à être une source d'améliorations et de perfectionnements dans l'art d'expérimenter. Il y a bien des changements auxquels nous ne songeons

pas, habitués que nous sommes à procéder autrement. Voici encore une application que je signalerai, et ce sera la dernière. On se sert en chimie, pour dessécher les précipités, d'une petite étuve en cuivre rouge due à Gay-Lussac, et, suivant la température à laquelle on doit opérer la dessiccation, on la remplit d'eau ou d'huile. Lorsqu'on emploie l'eau, on la met en ébullition, et si l'on ne surveille pas l'appareil, on détruit souvent les soudures, parce que le liquide évaporé n'a pas été remplacé. Si l'on met en communication avec le serpentin refroidi d'un alambic la tubulure de l'étuve par laquelle s'échappe la vapeur, et si de plus on chauffe l'appareil à la lampe à gaz, il n'y a plus aucune surveillance à exercer, ni d'accident à craindre. Enfin, si l'on adopte cette disposition, l'on pourra introduire dans l'étuve Gay-Lussac un mélange de deux liquides : éther et sulfure de carbone, alcool et sulfure de carbone, alcool et eau, et obtenir toute température qu'on voudra entre 35 et 100 degrés. De nouvelles recherches, déjà commencées, me permettront bientôt d'indiquer par quels mélanges de liquides même non inflammables on peut remplacer l'huile dans la même étuve, pour obtenir des températures supérieures à 100 degrés d'une manière constante, ce que les bains d'huile sont si loin de donner. M. Persoz a décrit dans le tome II des *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers* une étuve à gaz destinée à remplacer les bains d'huile. C'est déjà un progrès; mais il est possible de faire beaucoup mieux, au point de vue de l'invariabilité des températures, comme je l'ai montré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVII, p. 439 : seulement, il faut arriver à des procédés plus pratiques, plus économiques et d'une grande simplicité; c'est ce que j'indiquerai prochainement pour toutes les températures comprises entre 100 et 200 degrés.

M. Regnault, dans le tome XXVI des *Mémoires de l'Académie des Sciences*, a décrit les expériences qu'il a

faites par la méthode dynamique sur les températures d'ébullition de deux substances qui se dissolvent en toutes proportions. Ce célèbre physicien a opéré sur des mélanges de volumes égaux de sulfure de carbone et d'éther, de benzine et de sulfure de carbone, d'alcool et de benzine; il a fait varier la pression dans des limites assez étendues, a déterminé la température d'ébullition T, et a comparé la pression sous laquelle l'ébullition avait lieu à la somme des forces élastiques de chacun des liquides à cette température T. Voici en quels termes il expose quelques-uns des résultats de son travail : « Le thermomètre, plongé dans la » vapeur, indique souvent, sous une même pression, des » températures qui sont aussi stationnaires que celles qu'il » montre quand il plonge dans la vapeur d'une substance » unique en ébullition. Mais cette température ne paraît » pas présenter de rapports simples avec les températures » d'ébullition des deux substances isolées sous la même » pression. »

Dans les expériences que j'ai faites et qui sont l'objet de la présente Note, la pression a varié à peine, mais les proportions relatives des liquides mélangés ont varié beaucoup, et je suis arrivé aux mêmes conclusions, comme l'établissent les tableaux où sont rapportés les résultats que j'ai trouvés.

Avant de mêler à 150 grammes d'éther (1er tableau) 300 grammes ou un poids double de sulfure de carbone, ce qui n'élève la température d'ébullition de l'éther que de 2 degrés environ, j'ai fait plusieurs expériences avec des proportions bien moindres de ce sulfure. J'ai été surpris de voir que l'éther mêlé à $\frac{1}{10}$ de son poids de sulfure de carbone, bout à la même température que s'il était pur. Les mélanges de sulfure de carbone et d'alcool, d'alcool et d'eau, ont donné lieu aux mêmes observations. On doit en conclure que la température d'ébullition d'un liquide est un mauvais caractère pour reconnaître sa pureté. En

pareil cas, il faut recourir au procédé indiqué par M. Regnault dans son deuxième Mémoire sur les forces élastiques des vapeurs, t. XXVI, p. 644, des *Mémoires de l'Académie des Sciences*. Ce procédé consiste à déterminer la force élastique de la vapeur engendrée par le liquide supposé pur, en employant successivement la méthode statique et la méthode dynamique. Il a pu reconnaître ainsi la présence de $\frac{1}{1000}$ d'une substance volatile ajoutée à de l'alcool ou à du sulfure de carbone.

Une autre conclusion à déduire, c'est qu'il est quelquefois impossible de séparer par la distillation deux liquides mélangés, quand le mélange ne renferme que quelques centièmes, et même parfois un dixième de l'un des liquides. Cette impossibilité tient à ce que le mélange bout à la même température que le liquide dont la proportion est la plus grande. M. Berthelot a publié, dans le numéro du 24 août 1863 des *Comptes rendus*, une Note très-curieuse sur la distillation des liquides mélangés. Les expériences rapportées ci-dessus, bien qu'entreprises dans un but très-différent, et longtemps avant la publication de sa Note, confirment la conclusion de son intéressant travail.

SUR LES PRODUITS D'OXYDATION DE L'ALCOOL HEXYLIQUE β;

PAR MM. J.-A. WANKLYN ET E. ERLENMEYER.

Extrait par M. Wurtz (1).

L'alcool hexylique β donne, par l'oxydation avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique étendu, de l'aldéhyde hexylique β selon l'équation

$$\beta C^6H^{14}O - H^2 = \beta C^6H^{12}O \quad (2).$$

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. I, p. 307; septembre 1863.
(2) C = 12. H = 1. O = 16.

Lorsque l'action est poussée plus loin, ce n'est point l'acide caproïque qui prend naissance. Au lieu de fixer simplement un autre atome d'oxygène, la molécule de l'aldéhyde tombe, en quelque sorte, en morceaux, et les produits de cette seconde phase de l'oxydation sont : l'acide butyrique, l'eau et l'acide carbonique.

$$\underbrace{C^6H^{12}O}_{\text{Aldéhyde hexylique } \beta.} + O^7 = \underbrace{C^4H^8O^2}_{\text{Acide butyrique.}} + 2H^2O + 2CO^2.$$

Cette décomposition remarquable fait voir que deux atomes de carbone dans l'aldéhyde β et dans l'alcool β sont moins fortement liés ensemble que les quatre autres atomes de carbone. On pourrait exprimer la différence qui existe entre la série alcoolique β et la série ordinaire α en joignant les atomes de carbone d'une manière différente dans les deux séries.

Ce dédoublement étrange de l'alcool anormal semble indiquer que la différence entre la série normale et la série anormale est plus profonde que M. Wurtz ne semble le croire. Indépendamment d'un iodure β, d'un alcool β, d'une aldéhyde β, d'un éther β, nous croyons qu'il existe une oléfine β (C^nH^{2n}) et un hydrure β.

Aldéhyde hexylique β, $\beta C^6H^{12}O$. — Du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique concentré sont chauffés dans une cornue, et de l'alcool hexylique β est ajouté par petites portions. Une réaction énergique se déclare, et un liquide oléagineux doué d'une odeur pénétrante distille. Ce produit est distillé de nouveau sur du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu, puis agité avec une solution aqueuse de potasse et séché sur du carbonate de potasse.

Le liquide obtenu possède l'odeur aromatique et pénétrante qui caractérise les aldéhydes. Il bout d'une manière constante à 127 degrés sous la pression de $0^m,7612$. Sa den-

sité est de 0,8298 à 0 degré et de 0,7846 à 50 degrés. Par conséquent son coefficient de dilatation est de 0,0576 entre 0 et 50 degrés. Il forme avec le bisulfite de soude un composé solide qui laisse dégager l'aldéhyde lorsqu'il est soumis à l'ébullition avec de l'eau.

Il ne réduit pas le nitrate d'argent ammoniacal et paraît posséder une tendance très-faible ou nulle à absorber l'oxygène de l'air.

Il n'est point converti aisément en alcool par l'action de l'amalgame de sodium ; peut-être même cette action est-elle nulle.

Enfin cette aldéhyde est anormale : car lorsqu'on la soumet à l'oxydation, elle ne donne point d'acide caproïque, mais bien de l'acide butyrique, de l'eau et de l'acide carbonique.

$9^{cc},5$ de $\beta C^6H^{14}O$ ont été ajoutés, par petites portions, à un mélange chaud de 14 grammes de bichromate de potasse, 27 grammes d'acide sulfurique et 20 grammes d'eau. La réaction a été violente. Le liquide oléagineux qui avait passé à la distillation a été agité avec une solution de potasse, et la partie oléagineuse a été distillée de nouveau avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique. Cette opération ayant été répétée plusieurs fois, le liquide alcalin a été concentré au bain-marie, puis distillé avec de l'acide sulfurique. Le liquide acide qui avait passé à la distillation a été neutralisé par l'ammoniaque et la solution précipitée par le nitrate d'argent. On a obtenu un précipité qui possédait, à peu de chose près, la composition du butyrate d'argent. On s'est assuré d'ailleurs que l'acide butyrique prend aussi naissance directement par l'oxydation de l'alcool hexylique β.

MÉMOIRE SUR L'ÉVALUATION EN UNITÉS DE POIDS DES ACTIONS ÉLECTRODYNAMIQUES;

PAR M. ACHILLE CAZIN.

Présenté à l'Académie des Sciences le 18 mai 1863.

§ I.

Les phénomènes qui se passent dans un circuit voltaïque offrent un curieux exemple de la diversité des formes sous lesquelles se manifeste le mouvement de la matière. Il y a dans la pile une action chimique qui représente une dépense de travail positif, parce que les affinités sont satisfaites; comme dans le foyer d'une machine thermique où le carbone et l'oxygène se combinent. Le conducteur extrapolaire est l'agent de transformation de ce travail, de même que la vapeur, dans une machine, est l'agent intermédiaire de la chaleur et du travail mécanique. Si un électrolyte est dans le circuit, il y a production de travail négatif, parce que la résistance des affinités est vaincue. Il en est de même si les actions mutuelles des diverses parties du circuit produisent leur déplacement, et à ce travail correspond une disparition de chaleur, comme dans une machine thermique. Outre les décompositions chimiques et les travaux mécaniques, il y a encore les effets lumineux, calorifiques et magnétiques, et l'ensemble de tous ces effets représente une somme de forces vives qui reste constante pour une dépense constante du travail moteur, de sorte que l'augmentation d'intensité des uns est subordonnée à la diminution d'intensité des autres. Le secret de cet admirable équilibre nous échappe; nous ne pouvons qu'essayer de lier les faits observés par une hypothèse, et la science moderne paraît peu favorable à celle des fluides électriques, tandis qu'elle montre dans la théorie méca-

nique de la chaleur combien est féconde l'idée de mouvements moléculaires corrélatifs, affectant particulièrement tel ou tel de nos sens, suivant leur manière d'être et leur énergie. La détermination expérimentale des rapports numériques qui existent entre les diverses affections corrélatives de la matière est de la plus grande importance dans la nouvelle manière d'envisager les phénomènes naturels. C'est ainsi que la fixation de l'équivalent mécanique de la chaleur est un des plus beaux résultats de la physique moderne. Sans faire aucune hypothèse sur la nature de la chaleur, on a choisi une unité de mesure arbitraire pour les effets calorifiques, et on l'a comparée à l'unité de travail mécanique. La comparaison des phénomènes électriques aux autres phénomènes naturels exige semblablement une unité de mesure pour cette classe d'effets, abstraction faite de toute conception sur leur cause intime. Ainsi on peut dire : deux petits corps conducteurs qui, après avoir été électrisés également et placés à l'unité de distance l'un de l'autre, s'attirent ou se repoussent avec l'unité de force, ont acquis chacun l'unité d'électricité. L'observation directe fait alors connaître le nombre d'unités d'électricité perdues ou gagnées par un corps quelconque. Par exemple, MM. Weber et Kohlraush ont pu trouver par expérience, en prenant une telle unité d'électricité, que pour décomposer 9 milligrammes d'eau il faut dépenser une quantité d'électricité de chaque espèce $= 9 \times 16573 \times 10^9$. L'unité de distance est le millimètre; l'unité de masse celle de 1 milligramme; l'unité de force celle qui agissant sur l'unité de masse lui fait acquérir une accélération de 1 millimètre. (*Mémoires de la Société royale des Sciences de Saxe*, 1856, et *Annales de Physique et de Chimie*, 1857.)

Dans le circuit voltaïque il y a d'énormes quantités d'électricité dépensées. La pile peut produire l'électricité statique, c'est-à-dire que mise convenablement en rapport avec un corps elle lui fait acquérir la tension électrique; mais

quand un conducteur réunit les deux pôles, l'électricité se manifeste sous une autre forme; elle devient pour ainsi dire latente. L'électricité semble comme la chaleur affecter deux états : l'état sensible ou externe, et alors il y a action sur les corps extérieurs, et l'état latent ou interne, et alors tous les effets sont moléculaires, circonscrits dans un espace déterminé. Ces deux états existent-ils dans un circuit voltaïque? La loi que suivent les actions mutuelles des diverses parties du circuit et qui a été découverte par l'illustre Ampère ne permet pas de les attribuer à l'état sensible de l'électricité en repos; mais elles peuvent être expliquées par l'attraction et la répulsion de l'électricité en mouvement, comme l'a démontré M. Weber (*Electrodynamische Maasbestimmungen;* Leipzig, 1846), quand on considère dans le circuit deux mouvements électriques se propageant dans des sens opposés avec une certaine vitesse, et quand on fait dépendre de cette vitesse la grandeur des actions électrodynamiques. Il n'y aurait donc pas réellement d'état latent.

Le rapport qui existe entre la grandeur de ces actions et la quantité d'électricité dépensée peut être aisément déterminé par l'observation et servir de point de départ à d'autres considérations, par exemple à la comparaison de l'électricité dépensée au travail électrodynamique produit. L'évaluation de ce travail dépend de la loi arbitraire du mouvement relatif des parties réagissantes, et de la résultante dans une direction donnée des actions élémentaires calculable par la formule fondamentale d'Ampère, dès qu'on a déterminé la position relative et la forme des circuits, et un coefficient servant à exprimer les actions en kilogrammes.

En effet, l'action mutuelle de deux éléments rectilignes de longueurs ds, ds', est donnée par une expression de la forme

$$i\, i'\, ds\, ds'\, \Phi\,;$$

Φ désignant une fonction qui détermine la position relative

des éléments ; i et i', dépendant de l'énergie des courants. Si l'on suppose $i = i'$, on applique cette expression à deux portions du même circuit. Lorsqu'on calcule la résultante de deux portions finies dans une direction donnée, on obtient une expression de la forme

$$i^2 \Psi,$$

et Ψ désigne une fonction qui dépend de la forme des circuits, de leur position relative, et de la direction donnée de la résultante. Si les conditions sont telles que $\Psi = 1$, le coefficient i^2 représente la valeur de la force. Comme l'énergie du courant est mesurée par la grandeur d'un de ses effets, par exemple par le poids p d'hydrogène dégagé dans un voltamètre en une seconde, on a

$$i = \mathrm{K} p,$$

et par suite la force est en général

$$\mathrm{F} = \mathrm{K}^2 p^2 \Psi.$$

Il est possible de déterminer le coefficient K par expérience, de telle sorte qu'on puisse connaître en unités de poids F, quand on aura Ψ, et p qu'on appelle l'intensité du courant.

§ II.

La valeur du coefficient K dépend des unités que l'on adopte. Je prends comme unité de longueur le millimètre, comme unité de force le milligramme, comme unité d'intensité celle d'un courant qui décompose 9 milligrammes d'eau en 1 seconde; alors le nombre p de milligrammes d'hydrogène dégagés dans 1 seconde mesure l'intensité du courant, et la formule précédente exprime l'action électrodynamique en milligrammes.

L'intensité peut être mesurée avec diverses unités, à la condition qu'il y ait entre elles des rapports constants. Soit N le nombre d'unités d'électricité de chaque espèce

mis en jeu pour décomposer 9 milligrammes d'eau; la quantite d'électricité mise en jeu par seconde dans un courant d'intensité p est $N \times p$. Il faut donc que l'adoption de toute unité d'intensité soit justifiée par des expériences directes dans lesquelles on ait vérifié la proportionnalité des quantités d'électricité dépensées dans un temps donné aux effets choisis pour mesurer les intensités. Une semblable recherche a été effectuée par M. Pouillet sur les boussoles de sinus et de tangentes à l'aide d'une roue à interruptions variables, et la comparaison de ce genre d'instruments avec le voltamètre a été faite par plusieurs physiciens, de sorte qu'en observant dans le même circuit l'instrument que l'on veut comparer et le voltamètre, ou un appareil déjà comparé au voltamètre, on peut aisément déterminer les coefficients nécessaires à la réduction de l'intensité à l'unité définie plus haut.

M. Weber a proposé des unités d'intensité conformes au système que Gauss a imaginé pour évaluer le magnétisme terrestre, et on appelle *intensités absolues* les nombres qui correspondent à ces unités. Les coefficients nécessaires pour opérer le changement d'unités ont été fixés par le calcul et par l'expérience. L'emploi de ces unités, dites quelquefois *mécaniques*, permet de calculer les forces électrodynamiques en milligrammes; quelques explications sur ce point me paraissent utiles, la question n'ayant pas été envisagée sous le même point de vue par le savant physicien allemand.

L'unité d'intensité que M. Weber appelle électrodynamique est celle du courant qui, suivant la circonférence d'un cercle dont la surface est l'unité, agit sur un courant circulaire égal, placé au loin, et ayant pour projection sur le plan du premier un de ses diamètres, de telle sorte que le moment de rotation résultant soit à l'unité des moments comme l'unité de longueur est au double du cube de la distance des centres. L'intensité exprimée à l'aide de cette

unité est le facteur i de la formule qui donne le moment de rotation d'après la théorie d'Ampère :

$$M = \frac{i^2}{2R^3},$$

R désignant la distance des centres, et M un certain nombre d'unités de force agissant à l'extrémité d'un levier de 1 millimètre (*Electrodynamische Maasbestimmungen*, p. 262, 1850). Le calcul de cette formule suppose une grande distance entre les cercles, et c'est pour cela que les actions se réduisent à un couple. On peut définir cette unité plus simplement, comme l'indique M. Weber dans l'ouvrage cité, en partant de la formule élémentaire d'Ampère, et se plaçant à un point de vue plus général.

D'après la formule d'Ampère l'action mutuelle de deux éléments ds, ds' perpendiculaires à la droite qui joint leurs milieux et situés dans le même plan à l'unité de distance est de la forme

$$F = i^2 ds ds'.$$

La force F est donc à l'unité de force comme le rectangle $ds ds'$ est à l'unité de surface, lorsque l'intensité est égale à l'unité. En généralisant et prenant pour expression de la force

$$F = i^2 \Psi,$$

on peut dire que l'unité d'intensité électrodynamique est celle d'un courant qui produit entre deux portions d'un même circuit une action mutuelle, laquelle est à l'unité de force comme Ψ est à 1.

Cela posé, M. Weber prend pour unité de longueur le millimètre, pour unité de masse celle de 1 milligramme, et pour unité de force celle qui agissant sur l'unité de masse produit une accélération de 1 millimètre. Il résulte de ses recherches que l'intensité d'un courant qui décompose 1 milligramme d'eau en 1 seconde est $106,66 \times \sqrt{2} = 150,84$ unités électrodynamiques (*Annales de Chimie et de Phy-*

sique, janvier 1857). Par conséquent, pour décomposer 9 milligrammes d'eau il faut 1357,56 unités. Si un pareil courant traverse deux conducteurs pour lesquels $\Psi = 1$, leur action mutuelle a pour mesure $(1357,56)^2 = 1842961$ unités de force. Pour évaluer cette action en milligrammes à Paris, il faut prendre pour unité de force celle qui agissant sur la masse de 1 milligramme produit une accélération de $9808^{mm},8$ et par suite on obtient

$$\frac{1842961}{9808,8} = 187,9 \text{ milligrammes.}$$

Ainsi, en partant des résultats de M. Weber, je trouve que la valeur de i^2 et par suite celle de K^2, puisque $p = 1$, est 188 environ. Il a expérimenté en plaçant dans le même circuit un voltamètre et une hélice électrodynamique suspendue par deux fils qui conduisaient le courant et disposée perpendiculairement au méridien magnétique; il mesurait l'action directrice exercée par la terre sur cette hélice. (*Annales de Poggendorff*, t. LV; *Archives de l'Électricité*, t. II.) Quant aux actions électrodynamiques, il les a observées à l'aide d'un appareil qu'il a appelé *électrodynamomètre* et qui est essentiellement formé de deux bobines, l'une fixe, l'autre suspendue par deux fils qui conduisent le courant; leur action mutuelle produit une petite déviation de la seconde, que l'on peut mesurer très-exactement, mais il faut d'assez longs calculs pour qu'on puisse déduire de cette déviation la mesure absolue de l'action mutuelle des deux bobines; ils reposent sur l'application de la formule d'Ampère au cas de deux courants circulaires que l'on ne peut traiter qu'approximativement, et en outre l'emploi de l'appareil est restreint à l'observation des moments de rotation. J'ai pensé qu'il serait possible de faire servir la balance ordinaire à la mesure immédiate des actions électrodynamiques en unités de poids, et la simpli-

cité avec laquelle j'ai résolu les questions de ce genre en variant la forme des conducteurs me paraît donner quelque intérêt aux expériences que je vais décrire.

§ III.

Description de la balance électrodynamique (*Pl. I, fig.* 1).

Deux fléaux de balance AB, A′B′ sont réunis à l'aide de pièces isolantes. Les extrémités A et A′ sont munies de poulies métalliques perpendiculaires à la direction commune des fléaux (*fig.* 2). Les couteaux C et C′ (*fig.* 3) reposent respectivement sur des plaques d'acier dressées dans le même plan au sommet de deux prismes de cuivre isolés D, D′ et portés par une tige verticale E. Chacun de ces prismes est mis à l'aide d'une vis de pression V, V′ en communication avec un rhéophore. La tige E est renfermée dans la colonne de bois E′E′ et son déplacement est guidé par deux plaques de cuivre P, P′ fixées au sommet de la colonne. On peut abaisser ou élever cette tige comme dans les trébuchets, et, lorsqu'elle est abaissée, le double fléau ABA′B′ est soutenu par une fourchette de bois fixe UU′. Une pièce représentée en T permet de régler la position du centre de gravité du fléau. Le bassin F est suspendu aux extrémités B, B′ à l'aide de deux crochets liés entre eux par une pièce isolante. Le conducteur mobile G est suspendu aux poulies A, A′ de la manière suivante : HH′ est une petite tige de verre qui porte en son milieu le crochet IKK′, et le conducteur est attaché à ce crochet par quatre fils de soie. Deux faisceaux de fils très-fins de platine AHL, A′H′L′ sont fixés respectivement aux extrémités L, L′ du fil conducteur mobile, puis enroulés autour des extrémités H, H′ de la tige de verre et enfin réunis par un fil de soie au-dessus des poulies dans l'intervalle AA′; ils sont retenus dans les gorges des poulies et supportent des tensions égales. Cette disposition m'a paru la plus com-

mode parmi celles que j'ai essayées; elle procure une très-grande mobilité et permet d'orienter aisément le conducteur mobile. On conçoit maintenant que si le rhéophore positif est adapté au bouton V, le courant suit dans la balance le chemin VAHLGL'H'A'V'. Le conducteur M est disposé sur un plateau au sommet d'une colonne NO, que l'on peut élever ou abaisser à l'aide d'une crémaillère, et qui porte une graduation avec laquelle on mesure à $0^m,0001$ les déplacements verticaux. Cette colonne est portée par une tablette à vis calantes. Le courant passe de la balance au conducteur fixe, de sorte qu'il y ait répulsion : une tare est placée dans le bassin F et la répulsion est équilibrée par des poids marqués que l'on met dans le plateau isolé R.

Les parties essentielles de cette balance ont été ajustées par MM. Collot frères, et je remercie ces habiles artistes du concours qu'ils m'ont donné. L'appareil que je viens de décrire est un second essai; dans un premier, le fléau était beaucoup moins massif et les couteaux de suspension étaient remplacés par des cônes d'acier, ce qui me paraît avantageux. J'ai dû renoncer à employer le premier modèle malgré sa sensibilité, parce que l'élévation de température du fléau était trop grande quand le courant passait, et que, par suite, les pesées étaient incertaines.

Voici, sur l'emploi de la balance électrodynamique, quelques observations préliminaires. A cause de la faiblesse des actions électrodynamiques il faut enrouler le fil de chaque conducteur plusieurs fois sur lui-même; mais comme on ne peut donner trop de poids au conducteur mobile sans nuire à la sensibilité, on doit employer une pile assez forte. J'ai pris jusqu'à dix couples de Bunsen ordinaires à charbon intérieur. Le circuit s'échauffe alors notablement et il en résulte deux inconvénients.

1° Si le fil du conducteur mobile est recouvert de soie, celle-ci perd de l'eau en s'échauffant et les pesées sont d'autant plus inexactes que le circuit est resté plus longtemps

fermé. Il faut donc se servir de fils non recouverts de soie, ce qui rend l'enroulement assez difficile. J'ai réussi à construire des conducteurs mobiles satisfaisants en séparant les spires par de la résine.

2° Les bras de levier s'allongent et les pesées sont alors troublées. J'ai atténué cet inconvénient en prenant un fléau assez massif, et j'ai, par suite, diminué la sensibilité. Il faut remarquer que cette cause d'erreur agit en sens inverse de la précédente, ce qui est avantageux.

En maintenant le circuit fermé pendant peu de temps et effectuant rapidement les pesées, j'ai obtenu des effets constants. Il y a d'ailleurs un autre avantage à opérer ainsi quand on emploie une pile de Bunsen ; elle s'affaiblit beaucoup moins rapidement. Les expériences que je vais décrire ont été faites avec les conducteurs suivants.

Le conducteur mobile est formé d'un fil de cuivre recuit de 1 millimètre environ de diamètre, enroulé huit fois en carré dans un plan. La résine interposée suffit pour maintenir plane la surface du système. Le côté extérieur du carré est de 277 millimètres, le côté intérieur a 247 millimètres, le plan est suspendu horizontalement. Le conducteur fixe est un cadre de mêmes dimensions fixé sur une tablette, mais il y a six couches de fil superposées, et par conséquent quarante-huit tours ; ce fil est recouvert de coton. Le cadre fixe est placé horizontalement au-dessous du cadre mobile, de sorte que les deux centres soient sur la même verticale. Pour arriver à cette position, on place le cadre fixe en disposant des mouvements de son support, et on règle le cadre mobile sur le précédent à l'aide des fils de suspension.

On voit que l'action électrodynamique est $48 \times 8 = 384$ fois celle d'un seul conducteur carré ayant un côté de 262 millimètres sur un conducteur semblable ayant le même axe vertical que le premier et placé à une distance égale à la distance des plans moyens des deux cadres. A cause des dimensions données à ces cadres, on peut prendre les carrés

moyens avec une approximation suffisante, à la condition de ne pas trop les rapprocher l'un de l'autre (1). L'appareil ainsi disposé a servi à trois séries de mesures. Les deux premières ont eu pour but la vérification des deux lois fondamentales des actions électrodynamiques démontrées pour la première fois par M. Weber. Par là je me suis assuré de l'exactitude des indications de ma balance, et j'ai essayé de créer une méthode d'observation plus simple et plus générale. La troisième série résout directement la question proposée, c'est-à-dire la comparaison des forces électrodynamiques au gramme, et le nombre auquel on arrive est conforme aux résultats du physicien allemand.

§ IV.

Les forces électrodynamiques sont proportionnelles aux carrés des intensités.

J'ai interposé dans le circuit de ma balance une boussole de sinus, en ayant soin de ne faire passer dans la boussole qu'un courant affaibli par un fil de dérivation invariable. Les rapports des intensités du courant principal sont égaux à ceux des sinus des déviations correspondantes. Les résultats de vingt-quatre expériences, faites à diverses époques, sont rassemblés dans le tableau I. Les déviations de la boussole inscrites dans ce tableau sont les moyennes de plusieurs déviations obtenues en renversant alternativement le sens du courant. La valeur moyenne du rapport des forces observées aux carrés des sinus des déviations est 1015,37. En multipliant par ce nombre les carrés des sinus, j'ai obtenu les valeurs des forces calculées conformément au principe.

---

(1) L'emploi de la résine pour l'isolement des spires du conducteur mobile présenterait peut-être un inconvénient, si les spires étaient très-nombreuses et si le courant était très-intense : cette substance s'électrisant par l'action du courant, il y aurait une force perturbatrice dont il serait aisé de reconnaître la présence. Mais le conducteur que j'ai décrit n'a donné lieu à aucun effet de ce genre.

TABLEAU I.

DÉVIATIONS de la boussole.	FORCES observées	FORCES calculées.	DIFF.	DÉVIATIONS de la boussole.	FORCES observées	FORCES calculées.	DIFF.
° ′	milligr.	milligr.		° ′	milligr.	milligr.	
27.12	205	212	— 7	50.37	600	606	— 6
28.12	220	226	— 6	50.50	620	610	+10
28.52	240	237	+ 3	53.40	660	659	+ 1
35.16	340	339	+ 1	59.39	755	756	— 1
35.46	342	346	— 4	60.19	780	766	+14
36.14	350	354	— 4	61.19	800	781	+19
41.24	440	444	— 4	62.00	790	792	— 2
43.37	480	483	— 3	62.00	795	792	+ 3
43.46	485	485	0	63.4	810	807	+ 3
46.20	537	531	+ 6	64.30	829	827	+ 2
47.00	555	543	+12	72.26	921	922	— 1
50.16	606	600	+ 6	73.26	930	932	— 2

On voit que les forces observées diffèrent peu des forces calculées : il y a quatre expériences, pour lesquelles les différences dépassent 10 ; comme l'erreur provient de la boussole et de la balance, je pense qu'elle doit être attribuée surtout au premier de ces instruments, parce qu'on se sert du carré de ses indications. L'erreur relative maxima est $\frac{19}{781} = \frac{1}{41}$. Dans ces expériences, la distance des deux conducteurs était 70 millimètres.

§ V.

Vérification de la formule d'Ampère.

L'action mutuelle des deux conducteurs carrés décrits précédemment se compose de deux sortes d'actions très-faciles à calculer par la formule d'Ampère, suivant la direction de l'axe de ces conducteurs. On a (*fig.* 4) :

1° Les actions de AE et CD sur OB qui sont de sens

contraires. La première a pour expression, quand on pose $OA = d$, $AE = OB = l$,

$$\frac{i^2 l^2}{d\sqrt{d^2 + l^2}};$$

la seconde a pour composante, dans la direction OA,

$$-\frac{i^2 l^2}{\sqrt{(d^2 + l^2)(d^2 + 2l^2)}} \cdot \cos AOC = -\frac{i^2 l^2 d}{(d^2 + l^2)\sqrt{d^2 + 2l^2}}.$$

2° Les actions de AC et de DE sur OB qui sont égales et de même sens; leur valeur commune est

$$-\frac{i^2 d}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{d^2 + 2l^2}} + \frac{1}{d} - \frac{2}{\sqrt{d^2 + l^2}}\right).$$

L'action totale du carré ACDE sur le côté OB dans la direction OA est

$$i^2\left[\frac{l^2}{d\sqrt{d^2 + l^2}} - \frac{l^2 d}{(d^2 + l^2)\sqrt{d^2 + 2l^2}} - \frac{d}{\sqrt{d^2 + 2l^2}} - 1 + \frac{2d}{\sqrt{d^2 + l^2}}\right].$$

Pour avoir l'action des deux carrés ACDE, OBFG il faut multiplier l'expression précédente par 4, et le produit de cette quantité par 384 exprimera l'action mutuelle des deux conducteurs employés dans les expériences.

L'expression mise entre parenthèses fait connaître dans quel rapport varient les forces électrodynamiques quand on fait varier la distance d. J'ai calculé les valeurs de cette expression en faisant $l = 262$ millimètres et donnant diverses valeurs à d, et j'ai mesuré directement les forces correspondantes; la colonne verticale divisée NO (*fig.* 1), qui porte le conducteur fixe, servait à mesurer les distances d. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. La seconde colonne contient les valeurs de la parenthèse; en les multipliant par 310,83 on obtient les nombres de la troisième colonne, qui représentent les forces calculées par la formule d'Ampère. On voit que la force correspondant à la distance 100 millimètres est 520 milligrammes. Les deux colonnes suivantes contiennent deux séries d'observations, qu'on a

rendues comparables aux résultats du calcul en multipliant les nombres donnés par la balance dans chaque série par un facteur convenable, de sorte qu'on eût 520 à la distance de 100 millimètres. Comme chaque série d'expériences durait un certain temps, la pile que j'employais ne présentait pas assez de constance, et j'ai remédié à cet inconvénient en faisant les observations pour une même distance *d* à deux époques également éloignées du milieu de la durée de chaque série, et prenant la moyenne. Les indications de la boussole permettent de regarder la décroissance d'intensité de la pile comme assez régulière, les observations étaient ainsi rapportées à l'intensité du courant vers le milieu de cette durée. L'avant-dernière colonne du tableau indique les moyennes des deux précédentes, et la dernière montre l'accord du calcul et de l'expérience.

TABLEAU II.

DISTANCES *d*.	VALEUR de la parenthèse.	FORCES calculées.	FORCES OBSERVÉES.			DIFFÉR.
			1re série.	2e série.	Moyennes.	
mm		milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	
30	7,743801	2407	"	"		
40	5,564598	1729	1714	"		
50	4,259260	1324	1344	1340	1342	+18
60	3,391190	1054	1063	1051	1057	+ 3
70	2,773357	862	869	851	860	— 2
80	2,312203	719	714	730	722	+ 3
90	1,955803	608	614	611	612,5	+ 4,5
100	1,672937	520	520	520	520	"
110	1,443789	449	446	447	446,5	— 2,5
120	1,248944	388	387	382	384,5	— 3,5
130	1,097774	341	342	340	341	0
140	0,965368	300	293	299	296	— 4
150	0,860202	267	263	262	262,5	— 4,5
160	0,752175	233	236	234	235	+ 2
170	0,669806	208	211	212	211,5	+ 3,5
180	0,598412	186	189	182	185,5	— 0,5
190	0,535111	166	170	160	165	— 1
200	0,480408	149	142	156	148	— 1

§ VI.

Détermination du facteur à l'aide duquel on peut évaluer en milligrammes les actions électrodynamiques.

Soit p le poids de l'hydrogène dégagé par un courant en une seconde, l'action mutelle de deux parties du même circuit est en milligrammes

$$F = K^2 p^2 \Psi;$$

Ψ étant calculable par la formule d'Ampère, et K étant un coefficient qu'il faut déduire de l'observation.

Si l'on suppose qu'un conducteur rectiligne indéfini agisse sur un conducteur parallèle, placé à une distance égale à sa longueur, $\Psi = 1$; et si, en outre, on suppose que l'intensité $p = 1$, on aura

$$F = K^2,$$

de sorte que ce coefficient est la valeur constante de l'action mutuelle dans les conditions supposées. Les expériences que je vais décrire ont eu pour but la détermination de cette constante.

D'abord, pour évaluer l'intensité du courant à l'aide de la déviation mesurée avec la boussole des sinus, j'ai déterminé le facteur m par lequel il faut multiplier $\sin \alpha$ pour avoir

$$m \sin \alpha = p.$$

Il suffisait, pour cela, de placer dans le même circuit la boussole des sinus avec le fil de dérivation que l'on conservait dans toutes les expériences, et le voltamètre disposé avec les précautions usitées. Soient :

v le volume en centimètres cubes de l'hydrogène recueilli à la pression atmosphérique;

t la température;

H la pression atmosphérique en millimètres;

f la tension maxima de la vapeur d'eau;

n le nombre de secondes écoulées pendant le dégagement du gaz ; on a pour le poids du gaz dégagé en une seconde, en milligrammes,

$$p = \frac{v.0,0895(H-f)}{(1+0,00367 \times t)760.n}.$$

Le tableau III contient les résultats de cette comparaison.

TABLEAU III.

α	p	$m = \frac{p}{\sin\alpha}$	α	p	$m = \frac{p}{\sin\alpha}$
° ′	milligr.		° ′	milligr.	
9.46	0,005922	0,034907	24.25	0,014632	0.035396
10.55	0,006669	0,035214	24.47	0,014788	0,035278
10.55	0,006649	0,035109	26. 2	0,015312	0,034888
11.18	0,006706	0,034223	26.16	0,015375	0,034743
15.20	0,009366	0,035418	32.48	0,019334	0,035691
15.20	0,009406	0,035570	32.55	0,019526	0,035932
20.42	0,012614	0,035686	33. 0	0,019548	0,035844
21.17	0,013349	0,036777	33.40	0,019738	0,035606
22.13	0,013575	0,035904	33.40	0,019787	0,035694
22.28	0,013434	0,035155	33.50	0,019859	0,035668
22.30	0,,13632	0,035623	35.26	0,020203	0,034848

La moyenne des vingt-deux expériences contenues dans ce tableau est $m = 0,035417$.

Une première valeur moyenne de K^2 peut être déduite des tableaux I et III. En effet, on a généralement

$$F = K^2 m^2 \sin^2\alpha . \Psi$$

et

$$K^2 = \frac{F}{\sin^2\alpha} \cdot \frac{1}{m^2 . \Psi}.$$

Les vingt-quatre expériences du tableau I donnent

$$\frac{F}{\sin^2\alpha} = 1015,37;$$

et comme les deux conducteurs étaient à la distance 70 millimètres, on a

$$\Psi = 4 \times 384 \times 2,773357;$$

d'où l'on conclut

$$K^2 = 190.$$

Voici quelques expériences faites à la distance 40 millimètres, avec le voltamètre placé dans le circuit; alors

$$\Psi = 4 \times 384 \times 5,564598;$$

la valeur de K^2 est donnée par la formule

$$K^2 = \frac{F}{p^2 . \Psi},$$

p désignant le poids de l'hydrogène dégagé en une seconde.

F	p	K^2
milligr.	milligr	
72	0,006668	189
145	0,009406	192
355	0,014632	194
600	0,019334	187
640	0,019787	191

Enfin, les expériences suivantes ont été faites avec la boussole des sinus, en plaçant les conducteurs à diverses distances plus grandes que les précédentes.

F	DÉVIATIONS α	DISTANCE d	K^2
milligr.	° ′	mm	
199	71.37	180	191
265	69.20	150	182
270	69.35	150	188
212	43.37	120	185
290	44.44	100	186
390	43.42	80	183

La moyenne des trente-cinq expériences est 188.

Ainsi, l'expression de la force électrodynamique est donnée en milligrammes par la formule

$$F = 188 . p^2 . \Psi ;$$

résultat qui concorde parfaitement avec celui que j'ai déduit des règles posées par M. Weber.

§ VII.

Conclusion.

J'ai démontré dans ce Mémoire, en mesurant directement les forces électrodynamiques en milligrammes, que ces forces sont proportionnelles aux carrés des intensités du courant mesurées soit avec le voltamètre, soit avec la boussole des sinus, et que leur variation, quand on change la forme et la position des conducteurs, est exactement calculable par la formule d'Ampère. J'ai donné le moyen d'évaluer ces forces en milligrammes quand on connaît l'intensité du courant, la forme et la position des conducteurs.

Par exemple, si l'on conçoit une portion de conducteur rectiligne de 1 mètre de longueur agissant sur un conducteur parallèle indéfini placé à 1 mètre de distance et traversé par le même courant, et si l'intensité du courant est celle qu'il doit avoir pour décomposer 9 milligrammes d'eau en une seconde, l'action mutuelle est de 188 milligrammes à Paris.

D'après MM. Weber et Kohlraush, la quantité de chaque électricité qui traverse la section de chaque conducteur en une seconde est

$$e = 9 \times 16573 \times 10^9 \text{ unités.}$$

Si deux telles quantités d'électricité pouvaient être accumulées en deux points matériels placés à la distance r,

ils exerceraient l'un sur l'autre une action représentée par

$$f = \frac{e^2}{r^2} \text{ unités de force.}$$

Pour évaluer cette action en milligrammes à Paris, il faut prendre pour unité de force celle qui, agissant sur la masse de 1 milligramme, produit une accélération de $9808^{mm},8$ et non de 1 millimètre, comme le suppose l'unité précédente; par suite, l'action devient

$$F = \frac{e^2}{r^2 \times 9808,8} \text{ en milligrammes.}$$

Pour $r = 1000$ millimètres, on a

$$F = 2268150 . 10^{12} \text{ milligrammes.}$$

Pour $r = 1000$ mètres, la force serait 1 000 000 de fois moindre, soit 2268150 kilogrammes. MM. Weber et Kohlraush, en prenant l'accélération du lieu de leurs observations, laquelle est un peu plus grande qu'à Paris, ont trouvé 2268000 kilogrammes.

Si l'on suppose que les deux points matériels électrisés sont en mouvement, la loi précédente ne représente plus leur action mutuelle. M. Weber la fait dépendre de la vitesse et de l'accélération de leur mouvement relatif, et il prend une expression de la forme

$$F = \frac{e^2}{r^2}\left[1 + \alpha\left(\frac{dr}{dt}\right)^n + \beta\left(\frac{d^2r}{dt^2}\right)^m\right],$$

α, β, m, n étant quatre constantes qu'il faut déduire de l'observation. L'action électrodynamique des deux conducteurs est la résultante de quatre actions de ce genre, dont deux sont attractives, celles qui proviennent des électricités contraires, et deux répulsives, celles qui proviennent des électricités de même signe. Cette résultante devient nulle quand on suppose les électricités en repos; elle croît à mesure que leur vitesse augmente; elle prend la forme de la formule d'Ampère lorsque les quatre constantes sont déterminées convenablement.

Cette manière d'envisager les courants a pour point de départ l'hypothèse des fluides électriques. Mais si l'on accepte ce langage pour simplifier l'exposition des faits, rien n'empêche de concevoir une force vive propagée d'un pôle à l'autre, l'un d'eux agissant par impulsion, par exemple, et l'autre par aspiration. Par suite de ce double ébranlement moléculaire, tout point matériel du circuit voltaïque passe par divers états successifs, et lorsqu'on dit que l'électricité traverse la section d'un conducteur, on peut assimiler cette expression à cette autre : une onde sonore traverse la section d'un cylindre gazeux à l'entrée duquel a lieu une vibration.

Quant à l'action mutuelle de deux points matériels électrisés et en mouvement, il est à remarquer que l'expression précédente est plus générale que la loi de la gravitation qu'elle renferme; et rien n'empêche d'admettre que l'action mutuelle des corps célestes est aussi une fonction de leurs vitesses relatives, mais que ces vitesses ne sont pas assez grandes pour exercer une influence sensible.

Ces considérations expliquent la faiblesse des actions électrodynamiques et établissent une relation directe entre la grandeur de ces actions et la manière d'être de l'électricité dans un circuit voltaïque.

RECHERCHES HYDRAULIQUES;

PAR M. F. LAROQUE.

Écoulement de l'eau par un orifice circulaire, pratiqué en mince paroi au centre de la base horizontale d'un vase ayant la forme d'un cylindre droit, et pendant que l'eau possède un mouvement gyratoire.

§ 1. Lorsqu'un liquide est contenu dans un vase ayant

la forme d'un cylindre droit à base circulaire, on peut imprimer à ce liquide un mouvement de rotation autour d'un axe intérieur, soit directement, le vase restant immobile, soit en imprimant autour du même axe le mouvement de rotation au vase qui le transmet au liquide. Dans l'un et l'autre de ces deux cas la surface libre du liquide prend une forme bien connue des physiciens et des géomètres, forme qui dépend des actions combinées de la pesanteur et de la cohésion et aussi de la vitesse angulaire communiquée à la masse liquide.

Je me suis proposé de rechercher l'influence que ce mouvement gyratoire peut exercer sur l'écoulement. Aucun physicien, du moins à ma connaissance, n'a fait une étude spéciale de l'écoulement d'un liquide dans ces circonstances. Toutefois, M. Magnus en a parlé accidentellement dans son Mémoire intitulé : *Recherches hydrauliques*. Voici ce qu'il en dit :

« Lorsque l'eau est animée d'un mouvement de rotation dans le vase d'où s'échappe le jet, ce qui arrive très-fréquemment, si on ne se sert pas du *beruhiger* (tranquillisateur), au bout d'un certain temps une excavation en forme d'entonnoir prend naissance à la surface comme plus haut (§ 37) ; celle-ci descend souvent, non-seulement jusqu'à l'orifice d'écoulement, mais encore jusque dans le jet à travers l'orifice d'écoulement, si celui-ci n'est pas trop petit. Quand le jet sort d'un orifice circulaire et s'il est sans enflures, l'air descend souvent à plusieurs pieds de profondeur dans le jet et le transforme en un tube dont les sections sont d'autant plus petites qu'elles sont plus éloignées de l'orifice. Si le jet présente des enflures ou des spires héliçoïdales (§ 83), celles-ci paraissent remplies d'air, et le jet prend la forme d'un tube creux, tordu en hélice. Si le jet sort d'un orifice polygonal, l'air n'entre dans ce jet que quand, par suite de la rotation qui a lieu dans le vase, le jet a pris une forme héliçoïdale. Cette forme est rarement ré-

autour duquel semble s'accomplir le mouvement gyratoire de toute la masse liquide. Mais il est facile de comprendre que cet axe ne peut pas coïncider avec l'axe du vase, soit à cause du mode de génération du mouvement, soit à cause des diverses résistances à sa propagation.

§ 3. La veine qui s'élance hors de l'orifice, à l'origine de l'écoulement, présente le même aspect, la même régularité dans sa forme que dans le cas où la masse liquide est parfaitement tranquille. Toutefois, un mouvement gyratoire prend naissance dans la masse liquide à partir de l'orifice d'écoulement; ce mouvement s'accélère de plus en plus et en même temps il se compose avec le mouvement gyratoire préexistant et de même sens. De là résulte un mouvement gyratoire qui s'accomplit autour d'un axe incliné. Mais le mouvement gyratoire dû à l'écoulement finit par prendre en peu de temps, sur celui que provoque l'eau affluente, une prédominance telle, que l'axe autour duquel s'exécute le mouvement résultant finit, en s'en rapprochant de plus en plus, par coïncider avec la verticale passant par le centre de l'orifice. Cet axe conserve la même direction jusqu'à l'épuisement du liquide, épuisement qui peut avoir lieu parce que le volume de l'eau que débite la fontaine est plus petit que la dépense faite par l'orifice d'écoulement pendant le même temps. Il m'a paru nécessaire de maintenir l'affluence de l'eau dans le vase pendant l'écoulement, afin de rendre les résultats des diverses expériences plus directement comparables, puisqu'elles se reproduisent toutes, autant que possible, dans les mêmes circonstances.

Le mouvement gyratoire de la masse liquide, s'accélérant progressivement, finit par exercer une influence sensible sur la constitution physique de la veine. En effet, sa partie continue commence par affecter la forme d'une lame héliçoïde à son extrémité inférieure, c'est-à-dire d'une lame dont les divers filets sont contournés en hélice; cette lame

remonte peu à peu vers l'orifice, et, au moment où elle l'atteint, la partie continue du jet est réduite à une longueur maximum de $0^m,1$; sa forme est celle d'une lame héliçoïde suivie d'une nappe agitée, irrégulière, qui se bifurque quelquefois sans cause apparente et qui s'éparpille en gouttes.

Ces transformations que subit le jet ont pour cause la diminution de la charge et principalement l'accélération croissante du mouvement gyratoire du liquide dans le vase. En effet, on voit les parcelles flottantes, presque immobiles à l'origine de l'écoulement, dans les régions centrales de la surface du liquide, prendre en un point de cette surface un mouvement de rotation qui s'accélère de plus en plus en se propageant en spirale. Si l'on place sur ce centre des parcelles de sciure de bois humide, elles participent à ce mouvement de rotation; mais tandis qu'il en est qui descendent vers l'orifice en suivant un axe incliné autour duquel se fait le mouvement gyratoire dû à l'écoulement, il en est d'autres qui, obéissant à la force centrifuge, s'écartent plus ou moins de cet axe, descendent en suivant des chemins héliçoïdaux, et sont enfin entraînés dans la veine.

La charge continuant à décroître, ce mouvement gyratoire s'accélère ; en même temps l'axe autour duquel il s'accomplit, se redressant de plus en plus, vient coïncider avec l'axe vertical de l'orifice. Enfin, quand la vitesse angulaire est devenue suffisamment grande pour que la force centrifuge qu'elle engendre puisse vaincre la pression hydrostatique et la cohésion du liquide, on voit apparaître à la surface du liquide, sur l'axe autour duquel tournent les molécules liquides, une excavation en forme d'écuelle à bords convexes en dehors, et se raccordant avec la surface plane du liquide (*Pl. I, fig.* 1).

La vitesse angulaire augmentant à mesure que la charge diminue, l'excavation prend la forme d'un porte-voix dont le tuyau est terminé par un bec effilé qui pénètre de plus

en plus profondément dans la masse liquide (*fig.* 2.) Lorsque ce bec a atteint une certaine profondeur, il s'en détache par intermittences des bulles d'air de forme ovoïde qui descendent lentement le long de l'axe de rotation et sans tourner autour de cet axe (*fig.* 3). Ces bulles se succèdent avec une rapidité croissante en même temps que leurs dimensions diminuent, et enfin l'excavation, s'enfonçant de plus en plus, atteint l'orifice, le dépasse en pénétrant dans la partie continue du jet. La nappe qui la suit tend de plus en plus à se fermer pour constituer un fuseau creux. Les pressions hydrostatiques diminuant, le tuyau de l'excavation s'élargit, son prolongement dans la veine prend la forme cylindrique. Cette cavité cylindrique se transforme en cavités ovoïdes. Les dimensions de ces cavités croissent, et leur nombre diminue. Lorsque la charge est réduite à $0^m,20$ environ, la partie continue de la veine se transforme en un long et large fuseau suivi d'une lame qui se disperse en gouttes; mais cette forme du jet est très-passagère, car on voit apparaître aussitôt deux fuseaux dont les dimensions croissantes atteignent la valeur maximum de $0^m,08$ pour la longueur et de $0^m,016$ pour la largeur. Un troisième fuseau se développe (*fig.* 4) au moment où la charge est réduite à $0^m,15$. Les deux fuseaux supérieurs conservent une forme régulière, ils ne sont agités que par intermittences sans cause apparente. Le troisième fuseau, dont les dimensions sont un peu plus petites, est agité; sa forme est moins régulière; enfin le jet s'éparpille en gouttes divergentes, à partir presque de son extrémité inférieure. Ces trois fuseaux communiquent l'un avec l'autre. On le constate en injectant dans l'excavation de la fumée dont la tension est peu supérieure à celle de l'air atmosphérique. Cette fumée vient remplir les fuseaux en les gonflant.

Bientôt les dimensions des fuseaux décroissent sensiblement et la longueur de la partie continue de la veine augmente. Ainsi donc, la vitesse du mouvement gyratoire résul-

tant, après être passée par une valeur maximum, prend des valeurs décroissantes. Pendant cette période décroissante la forme et l'aspect de la partie continue de la veine se modifient rapidement. En effet, quand la charge n'est plus que de $0^m,04$, la partie continue de la veine est formée par trois fuseaux dont la longueur totale est de $0^m,18$ et dont le diamètre maximum égale celui de l'orifice. Alors l'afflux du liquide étant arrêté, le jet finit par reprendre ses dimensions transversales normales, tout en contenant des cavités ovoïdes dont le nombre augmente à mesure que la longueur de la partie continue du jet devient plus grande (*fig.* 5). Ces cavités se transforment en un tuyau cylindrique dont la section droite prend un diamètre de plus en plus petit (*fig.* 6). L'excavation de la masse liquide dans le vase a subi des réductions successives dans ses dimensions et finit par se fermer. A ce moment le jet redevient plein (*fig.* 7); mais sa portion continue s'effile en s'allongeant, puis elle se raccourcit de plus en plus jusqu'au moment où l'écoulement n'a plus lieu que goutte à goutte. Enfin l'orifice d'écoulement reste fermé par le liquide, phénomène résultant de la cohésion qui sollicite les molécules de l'eau.

§ 4. Nous avons déjà vu que des bulles d'air détachées de la pointe de l'excavation, que des parcelles de sciure de bois placées dans cette excavation, étaient entraînées vers l'orifice. De même encore, une boule de liége dont le diamètre diffère peu de celui de l'orifice, placée dans l'excavation, participe d'abord au mouvement gyratoire central, descend rapidement vers l'orifice, et le ferme si son diamètre est assez grand.

Ne serait-on pas en droit de conclure des faits précités, que chaque couche de niveau de la masse liquide fournit à l'écoulement, dès l'instant où le mouvement gyratoire central est devenu suffisamment rapide?

§ 5. Une boule de liége de $0^m,02$ de diamètre, que l'on place dans l'excavation, à son origine, prend part au mou-

vement gyratoire central, et la veine liquide ne subit aucune transformation nouvelle. Mais lorsque la charge est réduite à $0^m,21$, on voit apparaître, d'abord, un premier fuseau dont la pointe supérieure touche à l'orifice, et, quelques instants après, un second (*fig.* 8). A ce dernier succède une nappe très-courte qui s'éparpille en gouttes. Le diamètre de la section transverse maximum de chacun de ces deux fuseaux est plus grand que celui de l'orifice. Mais bientôt après ces fuseaux commencent à se dégonfler, se réduisent à des cavités ovoïdes (*fig.* 9) dont le nombre augmente, de sorte que la cavité aérienne de la veine se rapproche de plus en plus de la forme cylindrique. Enfin, quand la presque totalité de l'air contenu dans la veine (*fig.* 10) est épuisée, les mêmes phénomènes se reproduisent périodiquement; mais, à chaque gonflement de la veine, la pointe du fuseau supérieur s'élève dans l'intérieur du vase à une hauteur de plus en plus grande à mesure que la charge diminue. Enfin, lorsqu'elle est réduite à $0^m,12$ environ, le fuseau supérieur est en communication avec une cavité aérienne qui s'est formée dans le vase et dont le sommet hémisphérique touche la boule (*fig.* 11). Dès cet instant la cavité aérienne continue à se modifier périodiquement comme nous l'avons déjà exposé. Mais quant à la cavité aérienne dans le vase, ses dimensions sont réduites en même temps, son sommet convexe se rapproche peu à peu de la forme concave, et celle-ci se trouve placée à une distance de $0^m,001$ à $0^m,002$ (*fig.* 12). Mais la cavité reprend la forme première chaque fois que la veine revient à ses dimensions maxima. La boule participe aux modifications que subissent simultanément les cavités aériennes. En effet, elle s'enfonce d'abord de plus en plus dans l'excavation, comme si elle obéissait à une sorte d'aspiration de dehors en dedans. Elle est aux trois quarts immergée au moment où la cavité aérienne de la veine, prolongée dans la masse liquide, vient la toucher. Mais la partie immergée diminue

pour augmenter encore, de telle sorte qu'elle diminue et augmente périodiquement suivant que le volume des cavités aériennes croît ou décroît.

Quand la charge diminue, à partir de $0^m,06$, le demi-fuseau, dans l'intérieur du vase, disparaît, pour reparaître par intermittences à chaque gonflement de la veine. A partir du moment où la charge n'est plus que de $0^m,04$, il ne reparaît plus ; comme aussi les cavités fusiformes de la veine cessent de se reproduire malgré la continuité de l'écoulement et la continuité du mouvement gyratoire de la masse liquide.

§ 6. J'ai dû rechercher, à cause de l'intérêt qui s'y rattachait, quel était le mode d'action de l'eau en mouvement sur l'air calme ambiant, si l'air passait de l'excavation dans les cavités de la veine, non-seulement à cause de sa tension, mais aussi par entraînement.

J'avais remarqué qu'en plaçant au-dessus de l'orifice d'écoulement une cloche de verre remplie d'air et plongeant dans l'eau par ses bords inférieurs, on ne contrariait pas le mouvement gyratoire de la masse liquide, et que l'excavation qu'il provoquait n'était pas modifiée d'une manière sensible. J'ai été conduit par là, afin de connaître le mode d'action de l'eau sur l'air qui remplit l'excavation, à placer au-dessus de cette excavation une cloche de $0^m,1$ de diamètre, tubulée, munie d'un manomètre à eau à air libre (*fig* 13). Or, si, après que l'excavation est descendue jusqu'à l'orifice, on a le soin de maintenir les surfaces de niveau dans l'intérieur de la cloche et au dehors, on observe que le volume de l'air confiné ne change pas, que la tension de cet air fait toujours équilibre à celle de l'air libre.

Si l'on enfonce la cloche de manière à réduire le volume de l'air confiné, à augmenter sa tension, les cavités aériennes de la veine se gonflent, et en même temps l'air s'échappe. Enfin, si, avant que tout l'air contenu dans la cloche soit expulsé, on soulève la cloche, le volume de cet air augmente,

sa tension est diminuée, et l'eau monte dans la cloche au-dessus du niveau extérieur. Mais bientôt le fuseau de la veine, contigu à l'orifice, s'ouvre pour laisser passer l'air extérieur qui s'élève en suivant l'excavation jusque dans la cloche. L'équilibre de tension se rétablit ainsi, et les surfaces du liquide se mettent de niveau. La conséquence à déduire de ces faits, c'est que le mouvement de l'eau n'est pas communiqué à l'air, que ce gaz ne remplit les cavités qui se forment dans la masse liquide et dans la veine que par tension.

Toutefois, de ce que l'air neparaît prendre aucune part au mouvement de l'eau dans les circonstances particulières que nous venons de signaler, il ne faudrait pas en conclure que, dans tous les cas, l'eau en rotation n'exerce aucune action sur l'air qui la touche. Les faits que nous allons citer prouvent le contraire.

Nous avons déjà fait remarquer que pendant l'allongement de la dépression de la surface liquide il arrive un moment où il se détache de la pointe effilée de cette dépression des bulles d'air, se succédant d'abord lentement, puis avec une rapidité croissante, et qui sont entraînées jusque dans le jet.

De plus encore, si, pendant l'écoulement du liquide et avant même que la dépression soit formée, on injecte dans l'eau avec une pipette à bec effilé un courant d'air au-dessus de l'orifice, on voit ce courant se diviser en bulles qui suivent l'eau dans son mouvement descendant. Toutefois, pour qu'il en soit ainsi, il faut que l'orifice de la pipette soit placé à une distance convenable de l'orifice d'écoulement, distance variable avec la vitesse du mouvement gyratoire de la masse liquide.

§ 7. Si pendant l'écoulement de l'eau, et après que l'excavation dans le vase est descendue jusque dans l'orifice, on laisse tomber la sciure de bois humide sur la surface libre de l'eau autour de l'excavation, mais à une petite dis-

tance, cette sciure descend en décrivant des espèces d'hélices. Cependant, à partir du moment où la charge est réduite à $0^m,11$ environ, on voit les parcelles les plus ténues rester en suspension dans l'eau, tourner autour de l'axe du vase sur des hélices et rester enfermées dans l'intérieur d'une surface enveloppe, terminée supérieurement et latéralement par l'excavation, inférieurement par une portion convexe vers le fond du vase. La forme de cette surface enveloppe pourrait être assimilée à celle de certains champignons suspendus par le pédicule (*fig.* 14). La portion convexe inférieure ne touche pas le fond du vase, elle en reste séparée par une distance de $0^m,01$ à $0^m,02$; de telle sorte que la couche d'eau comprise entre cette face inférieure et le fond du vase conserve sa transparence ordinaire.

Enfin, indépendamment des parcelles qui descendent, il en est d'autres qui s'élèvent le long des parois de l'excavation. Ces dernières, arrivées à la surface du liquide, suivent le contour de l'excavation en s'éloignant de l'axe de rotation, et viennent ainsi se réunir aux parcelles qui descendent. Ce mouvement ascendant des parcelles de sciure de bois le long des parois de l'excavation était si imprévu, que l'on a cru être sous l'influence d'une illusion d'optique pendant qu'on l'observait pour la première fois. Mais comme ce mouvement ne se manifeste pas avant que la charge soit réduite à $0^m,11$ environ, ou bien avec les mêmes charges et quand la vitesse de rotation est trop faible, ce qui a lieu si pendant l'écoulement l'affluence de l'eau dans le vase est arrêtée, on a dû croire à la réalité du mouvement ascendant des parcelles solides le long des parois verticales de l'excavation. Il faudrait donc admettre que dans l'intérieur de la masse liquide, près de l'axe de rotation, les molécules liquides posséderaient, les unes un mouvement descendant à partir d'une certaine distance de l'axe de rotation, les autres un mouvement ascendant le long de la paroi verticale de l'excavation. La simultanéité de ces deux

mouvements constitue, selon nous, le phénomène le plus remarquable parmi ceux signalés dans ce travail, en même temps le plus digne de fixer l'attention des hydrauliciens.

SUR L'EXISTENCE DE PLUSIEURS ACIDES GRAS ODORANTS ET HOMOLOGUES DANS LE FRUIT DU GINGKO BILOBA;

PAR M. A. BÉCHAMP.

Il existe dans le Jardin des Plantes de Montpellier un arbre singulier, un individu de l'espèce *Gingko biloba*, que l'on a rendu monoïque par la greffe.

En 1858, pendant que l'on en récoltait les fruits, je fus frappé de l'odeur pénétrante que leur pulpe répandait. Cette odeur me rappelait celle des acides valérique (phocénique) et butyrique réunis, mais où dominait manifestement, pour moi, l'odeur du premier de ces acides. Je distillai cette année-là une partie de la récolte, et ne tardai pas à y reconnaître, outre l'acide butyrique qui y domine, l'acide acétique et un peu d'un acide moins volatil que le valérique. J'attendis à l'année suivante pour me procurer une plus grande quantité de matière. J'ai pu reconnaître alors que l'acide le moins volatil devait être le caproïque (1).

De l'acide acétique au caproïque la série homologue serait complète s'il n'y manquait l'acide propionique que l'on n'a pas encore rencontré normalement dans les pro-

(1) Ces faits ont été communiqués à plusieurs savants de Montpellier dès l'année 1859. Mon honoré collègue, M. Ch. Martins, a bien voulu le rappeler à la Société d'Agriculture lorsque M. Chevreul annonça, en 1861, l'existence de l'acide butyrique dans les mêmes fruits, ce que l'illustre académicien a bien voulu rappeler à son tour dans la Note des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 1225; décembre 1861.

duits naturels. C'est à cause de la poursuite de cet acide que j'ai tant tardé à publier ce qui va suivre.

Mais avant de donner le résultat de ce long et fastidieux travail, il peut être utile de faire connaître l'individu végétal qui en a fourni les matériaux. M. Ch. Martins, à la bienveillante obligeance de qui je dois les récoltes, a bien voulu me communiquer l'historique que voici :

« Le Gingko (*Gingko biloba*, L.; *Salisburia Gingko*, Son.), *Arbre aux quarante écus*, Noyer du Japon, a été apporté de ce pays en Angleterre en 1754. Broussonnet envoya le premier pied en France en 1788 et le planta dans le jardin de Gouan, à Montpellier ; une bouture de cet arbre fut faite dans le Jardin des Plantes de cette ville en 1795 : c'était un mâle. Delille, alors professeur à la Faculté de médecine, ayant appris qu'un individu femelle existait à Bourdigny, près de Genève, en fit venir des branches en 1830; elles furent greffées sur l'individu mâle et donnèrent leurs premiers fruits en 1835. Tous les ans cet arbre en donne un grand nombre renfermant des graines fertiles, puisqu'elles sont fécondées par les chatons mâles de la partie supérieure de l'arbre, qui de dioïque est devenu monoïque, c'est-à-dire à sexes séparés, mais réunis sur la même tige. »

Quoique ce ne soit pas un très-grand mérite, ni très-attrayant, de s'attaquer à une drogue dans l'espoir d'en tirer quelque principe nouveau, et que l'intérêt même qui s'attache souvent à ce genre de recherche me fît défaut (depuis que M. Chevreul a découvert l'acide phocénique, un acide d'origine animale, dans les fruits mûrs du *Viburnum Opulus*, qu'on l'eût aussi découvert, sous le nom d'acide valérianique (1), dans la valériane, cet intérêt était

(1) Les botanistes se plaignent que l'on ait donné le nom de *valérique* à l'acide *valérianique*, car il est clair que celui-ci avait au moins l'avantage de rappeler l'une des origines naturelles de cet acide; et puisque nous en sommes à critiquer la première dénomination, qui a prévalu, disons qu'il est regrettable, au point de vue historique, que l'on n'ait pas, une fois l'a-

épuisé), j'avoue cependant que l'analyse des acides gras odorants du Gingko m'a encore tenté, non plus à cause de l'existence de tel ou tel acide en particulier, mais parce que j'avais l'espoir de saisir la nature sur le fait, dans la génération d'une série chimique homologue, et montrer par là que la loi d'homologie n'était pas seulement une création de la science moderne, mais une loi de la nature, et puis, comme on vient de le voir, le sujet de mon observation était assez original pour mériter quelque attention.

D'ailleurs, l'acide acétique, entre autres, que j'avais entrevu, méritait particulièrement d'être nettement caractérisé. Les auteurs (1) admettent, à la vérité, que cet acide existe dans le règne végétal. Suivant Vauquelin et Hermbstaedt il est contenu, quoique en petite quantité, dans la séve de beaucoup de plantes; mais on ne paraît pas encore avoir cité une source végétale qui le fournisse un peu abondamment, et, si l'on note que l'on a confondu plusieurs acides avec lui, on comprendra l'insistance que j'ai mise à l'isoler et à le caractériser. Le Gingko lui-même fournit la preuve de ce que j'avance là.

Peschier s'était déjà occupé des fruits de cet arbre : il en avait extrait un acide qui fut nommé par lui du nom de

---

cide valérianique reconnu identique avec le phocénique, conservé ce dernier nom qui a pour lui la priorité, puisque M. Chevreul l'avait déconvert dans la graisse de *Dauphin* avant de l'avoir trouvé dans le *Viburnum* et, plus tard, Grote dans la racine de *Valériane*.

(1) Thenard, Berzélius, Gmelin, Gerhardt. En 1851, M. Schweizer (*Jahresbericht*, von J. Liebig und H. Kopp, 1851, p. 444) a découvert l'acide acétique dans le savon obtenu avec l'huile des graines de l'*Evonymus europæus*. Mais d'après l'auteur l'acide acétique serait contenu à l'état d'acétine dans cette huile, et non à l'état de liberté.

Dans ces derniers temps plusieurs savants ont trouvé l'acide acétique dans les eaux distillées de plusieurs plantes ou graines : M. Hantz dans l'eau distillée des fleurs de *Matricaria Chamomilla* et d'*Origanum Majorana*; M. Wunder dans celle d'*Anthemis nobilis*, des semences de l'*Alpinia cardamomum*, de Carvi, de Fenouil, de Semen-contra, etc. (Voir *Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie*, nouvelle édition, II, p. 881.).

gingkoïque (1). Trommsdorff (2), qui avait aussi étudié l'acide valérianique, pensait que l'acide en question n'était que de l'acide acétique impur. Ce sont les seuls renseignements que j'aie pu me procurer sur l'histoire chimique du Gingko.

Le fruit du Gingko est de la grosseur et de la forme d'une petite prune ; il est jaune à l'époque de sa maturité (3), presque comme une mirabelle, et se compose d'une enveloppe charnue assez épaisse, d'un noyau et d'une amande contenant un endosperme farineux (4).

L'enveloppe charnue fournit une pulpe presque liquide, d'où l'on extrait un suc à peine coloré, franchement acide et possédant l'odeur pénétrante dont j'ai parlé. Ceci démontre que les acides odorants qui y existent ne sont que le résultat de la maturation et de la végétation, et non celui d'une fermentation qui s'établirait après coup. Cela mérite d'être pris en considération, autrement le fait qui ressortira de cette analyse n'aurait plus la signification que je vois et que j'ai indiquée plus haut.

Dans mes premiers essais j'ai distillé la totalité de la pulpe après en avoir séparé les noyaux. Il y a là un inconvénient grave : on n'évite pas facilement le roussissement

---

(1) *Voir* Berzélius (édition de 1831, t V, p. 117); Thenard, 6e édition, t. IV, p. 259.

(2) Wittstein, *Etymologisch-chemisches Handwœrterbuch*, I, p. 581.

(3) Le fruit du Gingko mûrit en octobre à Montpellier.

(4) Cet endosperme contient environ les $\frac{8}{10}$ de son poids de fécule dont les grains ont $0^{mm},018$ à $0^{mm},005$ de diamètre. Cette fécule observée au microscope, à la lumière polarisée, ne présente pas la croix noire que l'on remarque sur la fécule de pomme de terre. Mais si, comme le recommande M. Biot (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 101, en note), on la fait tremper pendant quelque temps dans l'eau acidulée de 2 millièmes d'acide chlorhydrique, on voit très-bien apparaître la croix noire, surtout si l'on se sert, pour éclairer la préparation, de la lumière d'une lampe à gaz; dans ce cas, la croix est admirablement marquée.

d'une partie des matières solides. Je vais donc décrire la manière dont j'ai traité les récoltes de 1861 et 1862.

J'ai opéré chaque fois sur environ 30 kilogrammes de pulpe qui ont fourni, par écoulement spontané et par expression, 20 à 25 litres de jus. Les marcs ont été lavés à deux reprises avec 12 litres d'eau chaque fois. Tous ces liquides furent réunis; on les distilla. Après avoir recueilli le huitième du contenu de l'alambic, on ajoutait un volume égal d'eau dans cet alambic; un nouveau huitième était recueilli que l'on remplaçait par le même volume d'eau, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'on eût obtenu autant de liquide distillé qu'il en avait été primitivement introduit dans la cucurbite. Après cela le résidu fut additionné de 100 grammes d'acide sulfurique, étendus dans 4 litres d'eau, par 20 litres de jus, et, par une nouvelle distillation, on retira les $\frac{2}{3}$ du contenu de l'appareil. A la fin de ces traitements le produit distillé n'était plus que faiblement acide.

Les liqueurs distillées furent saturées par le carbonate de soude et concentrées dans une marmite de fonte. La saturation avait exigé, pour deux récoltes, près de 600 grammes de cristaux de soude. Lorsque le volume de la dissolution saline se fut réduit à 3 litres environ, on filtra, et l'évaporation fut achevée dans une capsule de porcelaine. Le produit étant devenu sirupeux fut abandonné pendant huit jours dans l'espoir de faire cristalliser quelqu'un des sels : ce fut en vain, à peine quelques croûtes cristallines se formèrent; on ne les sépara point, et le mélange fut traité comme suit.

Le procédé que j'ai suivi pour séparer les acides volatils de leurs sels de soude ne diffère pas essentiellement, sans doute, de celui que l'on adopte habituellement; mais comme il m'a réussi, je vais le décrire succinctement.

La dissolution sirupeuse des sels de soude a été versée dans un entonnoir à robinet et traitée par une quantité

d'acide sulfurique additionné de 2 équivalents d'eau, suffisante pour transformer la base en bisulfate. Il vint à la surface une couche huileuse qui devait contenir les acides les moins solubles (A). La partie aqueuse devait contenir les acides les plus solubles; elle fut distillée, et les acides obtenus saturés par un poids connu de carbonate de soude. La nouvelle liqueur ne fournit pas encore de cristaux par la concentration; lorsqu'elle fut ramenée à l'état sirupeux, on la traita, comme plus haut, par l'acide sulfurique et l'on obtint une couche huileuse nouvelle (B). La partie aqueuse séparée de (B) a été distillée pour en séparer les acides plus solubles (C).

Les acides (A) et (B) ont été soumis à la distillation fractionnée; tous les produits passant après 140 degrés ont été réunis; les produits passant avant 140 degrés ont été réunis à (C).

Les acides contenus dans (C) ont été très-exactement saturés par le carbonate de soude : la dissolution évaporée abandonna bientôt de belles aiguilles prismatiques d'acétate de soude. Par des cristallisations et recristallisations l'acétate de soude fut obtenu très-pur, et il resta une partie inscristallisable qui ne pouvait plus être formée que de formiate, de propionate, d'un peu de butyrate, avec quelque reste d'acétate.

Les sels de soude incristallisables de (C), ayant été distillés avec une quantité d'acide sulfurique capable de saturer seulement le quart de la soude, ont donné un acide dont le sel de soude, très-soluble, se comporta comme le formiate : réduction du nitrate d'argent, dégagement d'oxyde de carbone par l'influence de l'acide sulfurique concentré.

Voilà donc déjà deux acides intéressants dans le mélange :

L'acide formique,

L'acide acétique.

La quantité d'acétate de soude qui a été obtenue était d'environ 80 grammes, en beaux cristaux caractéristiques. Ce

sel a été fondu : il possède la curieuse propriété, signalée par M. Reischauer dans l'acétate de soude fondu, d'attirer l'humidité et d'être déliquescent.

Nous reviendrons tout à l'heure sur le dernier reste des sels de soude (C).

Les acides (A) et (B) réunis, qui commençaient à bouillir à 140 degrés, furent réduits, par distillation fractionnée, en produits passant avant 160 degrés, et finalement en acide butyrique et acide caproïque.

J'ai obtenu 124 grammes d'acide butyrique distillant tout entier entre 159 et 161 degrés.

J'ai analysé le sel de baryte formé par cet acide et j'ai acquis la conviction qu'il était pur. D'ailleurs, cet acide a déjà été signalé par M. Chevreul et il n'y a pas lieu d'insister.

La quantité d'acide caproïque pur que j'ai isolé a été de près de 30 grammes, bouillant intégralement entre 200 et 202 degrés. J'en ai préparé le sel de baryte, que j'ai obtenu cristallisé sous ses deux formes, en lames brillantes et en aiguilles d'une grande blancheur. Ces aiguilles sont anhydres : elles ont fourni 63,47 pour 100 de sulfate de baryte, le calcul exige 63,5. J'ai profité de l'occasion pour préparer le chlorure de caproïle, dont il sera question plus loin.

Voilà deux nouveaux acides dans le mélange :

Le butyrique,

Le caproïque.

Tout ce qui, dans cette dernière distillation, avait passé avant 160 degrés fut encore rectifié en mettant à part tout ce qui passait avant cette température. On en sépara encore beaucoup d'acide butyrique ; finalement, tout ce qui distillait entre 110 et 130 degrés fut réuni aux sels de soude (C).

Quant aux produits intermédiaires entre l'acide butyrique et l'acide caproïque, ils devaient ou pouvaient contenir l'acide valérique : ils furent transformés en sels de baryte et traités par la méthode de M. Chevreul ; le

caproate cristallisa d'abord : on le sépara aussi complétement que possible. La partie très-soluble des sels de baryte qui cristallisèrent ensuite était formée de butyrate et de valérate ; les acides furent séparés : la partie la moins soluble a été soumise à la distillation. J'ai ainsi isolé une petite quantité d'un acide qui possédait l'odeur particulière de l'acide valérianique. Cet acide n'existe qu'en petite quantité dans le Gingko. Il faut donc noter l'acide valérianique parmi les acides volatils des fruits du Gingko (1) ; mais au-dessus de l'acide caproïque il existe une petite quantité d'un autre acide, car après la distillation de l'acide caproïque le thermomètre monte très-rapidement, à la fin, au-dessus de 120 degrés : peut-être est-ce l'acide caprylique (2) ?

Tous les produits acides qui, dans les dernières distillations fractionnées, avaient distillé entre 110 et 130 degrés, et ne fournissaient plus d'acide butyrique, furent réunis aux acides des sels de soude dont nous avons parlé plus haut et qui avaient été séparés de l'acétate et du formiate. On a exactement saturé par le carbonate de soude : il se fit une nou-

---

(1) Dans la Note de M. Chevreul que j'ai citée, on voit que l'illustre académicien, frappé de l'odeur butyrique qu'exhalent les fruits du *Gingko biloba*, chargea M. Cloëz de rechercher l'acide butyrique, qui y fut constaté, et lui-même nous dit qu'il « y reconnut, par l'odorat seulement, l'odeur d'autres acides pareillement volatils.... L'observation que je communique à l'Académie, continue M. Chevreul, acquiert quelque intérêt de la découverte que je fis en 1818 de la présence de l'*acide phocénique* dans le fruit du *Viburnum Opulus* qui avait dépassé la maturité ; il m'a paru que le fruit du Gingko était dans le même cas. »

(2) Quand on distille les acides supérieurs (A) et (B), il arrive, dans les premières rectifications, que le thermomètre monte au-dessus de 220 degrés : dans ce cas-là, ce qui reste dans la cornue est un savon de soude qui avait été dissous par les acides, et entraîné avec eux il avait échappé à l'action de l'acide sulfurique ; il convient alors de distiller ce savon avec un peu d'acide tartrique, ou mieux d'acide phosphorique.

Le produit, que je considère comme de l'acide caprylique, distillait sans laisser de résidu appréciable.

velle cristallisation d'acétate de soude. Les dernières eaux mères refusèrent obstinément de cristalliser. On les distilla de nouveau avec de l'acide sulfurique étendu et on transforma en sels de baryte les liqueurs acides qui avaient distillé. Ce qui cristallisa d'abord n'était que du butyrate, ainsi que le montra le dosage de la baryte ; mais les derniers cristaux donnèrent constamment un peu plus de baryte que n'en exige le butyrate ; ainsi j'ai obtenu 76 et 78 pour 100 de sulfate de baryte ; le butyrate veut 74 et le propionate 82. Lorsque la concentration des liqueurs était telle, que le butyrate devait cristalliser, et que néanmoins rien ne se séparait plus (on sait que le propionate est plus soluble que le butyrate), elles furent décomposées par l'acide sulfurique et distillées : le produit de la distillation n'avait plus l'odeur butyrique, l'odeur acétique était plus franche ; il fut saturé par le carbonate de plomb. Les liqueurs plombiques rapprochées avec précaution, dans une étuve, ne cristallisèrent jamais ; le sel était non-seulement incristallisable, mais il se réduisit en un résidu gommeux ! La saveur de ce sel gommeux était douce, et il était extrêmement soluble dans l'eau. Est-il permis de conclure de là à l'existence de l'acide propionique qui, suivant MM. Frankland et Kolbe, forme avec l'oxyde de plomb un sel dont la saveur est douce et se dessèche en une masse blanche sans donner de cristaux ? Par tout ce que j'ai observé dans les distillations ; par le fait que toujours les sels de soude, de baryte et d'oxyde de plomb de ce dernier acide étaient bien plus solubles que tous les autres de la série, notamment les faits que le sel de soude et celui d'oxyde de plomb sont absolument incristallisables, le premier déliquescent, je suis porté à croire que l'acide propionique existe au nombre des acides du fruit du Gingko. Malheureusement j'ai obtenu en dernier lieu trop peu de cet acide pour achever d'établir son identité. Sauf la restriction relative à l'acide propio-

nique et à l'acide caprylique, il y a donc dans le fruit du Gingko la série fort remarquable des acides suivants :

Acide formique......	C^2HO^3, HO
Acide acétique.......	$C^4H^3O^3$, HO
Acide propionique ? ..	$C^6H^5O^3$, HO
Acide butyrique	$C^8H^7O^3$, HO
Acide valérique......	$C^{10}H^9O^3$, HO
Acide caproïque	$C^{12}H^{11}O^3$, HO
Acide caprylique ? ...	$C^{16}H^{15}O^3$, HO

où dominent l'acide butyrique, l'acétique et le caproïque. Je me propose bien de profiter de cette étude pour rechercher, l'année prochaine, plus spécialement l'acide propionique et les acides supérieurs au caproïque. C'est une chose singulière que l'abondance de quelques-uns de ces acides et la moindre quantité des autres : ne dirait-on pas que certains termes ne servent que de transition ? que par exemple le radical propionyle a une grande tendance à passer au butyrile ?

Chlorure de caproïle, $C^{12}H^{11}O^2Cl$.

J'ai dit plus haut que j'avais profité de l'occasion pour préparer le chlorure de caproïle. Pour cela j'ai suivi le procédé que j'ai publié dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLII, p. 224, et qui consiste à traiter les acides monohydratés par le protochlorure de phosphore, ou le protobromure, suivant que l'on veut obtenir les chlorures ou les bromures des radicaux organiques des acides volatils. J'ai donc traité l'acide caproïque monohydraté, le caproate d'eau, par le protochlorure de phosphore (100 parties d'acide pour 58 de protochlorure), d'après l'équation contractée

$$2C^{12}H^{11}O^3, HO + PCl^3 = HCl + 2C^{12}H^{11}O^2Cl + PO^3, HO,$$

en employant un léger excès du premier. Les deux liquides

se dissolvent l'un dans l'autre sans réaction apparente; mais si l'on chauffe au bain-marie, à 60 degrés, il se dégage de l'acide chlorhydrique. On continue de chauffer tant que ce gaz se dégage. Bientôt on voit se former deux couches : l'inférieure s'épaissit de plus en plus : c'est de l'acide phosphoreux, mélange d'acide anhydre et d'acide monohydraté; la supérieure est du chlorure de caproïle, que l'on décante lorsque la réaction est terminée et que l'on purifie en le rectifiant.

Le chlorure de caproïle est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur désagréable, fumant beaucoup moins à l'air que celui de butyryle et même que celui de valéryle, d'une densité très-peu supérieure à celle de l'eau, car il descend lentement dans ce liquide pour s'y détruire en acide chlorhydrique et acide caproïque hydraté, à la façon de ses homologues, quoique avec plus de lenteur, comme on pouvait le prévoir. Son poids d'ébullition est situé entre 136 et 140 degrés; mais à chaque rectification une petite quantité se décompose, et ce qui reste dans la cornue répand une odeur suave et éthérée.

Le chlorure de caproïle ainsi obtenu a été traité par l'alcool absolu : il se dégagea beaucoup d'acide chlorhydrique; la réaction étant terminée, j'ai ajouté de l'eau et séparé le caproate d'oxyde d'éthyle avec les propriétés qu'on lui connaît : son odeur était suave et son point d'ébullition situé entre 160 et 162 degrés. Pas de doute, l'acide que j'ai obtenu était le caproïque, et la combinaison chlorée le chlorure de caproïle.

Telle est donc en définitive la composition du mélange d'acides gras que fournit le fruit du *Gingko biloba*. Pour terminer l'analyse de ce fruit singulier, il y aurait encore à étudier les autres substances qui s'y trouvent. Ainsi le jus filtré contient environ le quart de son poids de matières fixes, et le résidu de la dessiccation, qui est sans odeur sen-

sible, développe une légère odeur d'acides gras lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique moyennement étendu : les acides y sont donc en partie libres et en partie combinés. Le jus dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Enfin, une substance résineuse et insoluble dans l'eau existe en assez grande quantité dans la pulpe.

Je termine ce travail par les considérations suivantes qu'il a suggérées à M. Martins :

« L'analyse de la partie charnue des fruits du Gingko intéresse les botanistes autant que les chimistes, dit M. Martins. En effet, la place de cet arbre dans l'ordre naturel n'est pas encore parfaitement fixée : on est d'accord pour le placer dans la famille des Conifères et la section des Taxinées, mais il semble faire le passage de cette section aux Amentacées par les Corylacées. Son fruit, de la grosseur d'une petite prune, d'abord vert, puis jaune, se compose : 1° d'une enveloppe charnue assez épaisse ; 2° d'un noyau ; 3° d'une amande contenant un endosperme farineux qui entoure l'embryon. Les botanistes ne sont pas d'accord sur la nature de cette enveloppe charnue qui a fait le sujet de cette analyse. En effet, pour les uns, tels que Claude Richard, Baillon, Parlatore, le Gingko porte de véritables fruits : l'enveloppe charnue est un péricarpe avec un endocarpe osseux renfermant une graine : c'est un drupe, un fruit analogue à la prune ou à la cerise. Mais la plupart des auteurs ont adopté les vues de Robert Brown, qui considère ce fruit comme une graine *nue* dépourvue de péricarpe. La partie charnue analysée par M. Béchamp serait alors un épisperme charnu analogue à celui des graines de la grenade. Cette analyse sera enregistrée par les botanistes, car elle peut contribuer à la solution d'une question d'organographie végétale du plus grand intérêt, celle de la véritable nature des fruits du Gingko en particulier et des Conifères en général. »

NOTE SUR L'ACTION MUTUELLE DES OXYDES DE MERCURE ET DES SELS A BASE ALCALINE OU ALCALINO-TERREUSE;

PAR M. J. FONBERG,
Professeur de Chimie à Kiew.

Les oxydes de mercure sont généralement regardés comme des bases faibles, qui ont peu d'affinité pour les acides, incomparablement moins que les bases alcalines et alcalino-terreuses. Cette manière de voir s'appuie sur des faits, et notamment sur la réaction acide de leurs sels, non-seulement correspondants aux sels neutres, mais même aux sels basiques, et sur la facilité de leur décomposition par les alcalis et les terres alcalines.

M. H. Rose essaya dernièrement (1) de prouver par des expériences directes que les oxydes de mercure, nonobstant leur capacité d'enlever les acides à plusieurs autres bases, appartenant comme eux au nombre des bases plus ou moins faibles, ne peuvent cependant ôter ni un oxacide aux bases alcalines ou alcalino-terreuses, ni un corps halogène aux métaux correspondants.

Je me suis assuré que cette assertion de M. Rose est loin d'être exacte. Au contraire, l'expérience démontre que les oxydes de mercure jouissent de la faculté d'enlever les halogènes à tous les métaux alcalins sans exception, et, quoiqu'à un degré moindre, ils agissent de même sur les oxysels des alcalis et des terres alcalines.

Avant d'entrer en matière, je me crois obligé de faire remarquer que l'oxyde mercureux, soigneusement lavé et séché à l'ombre, agit toujours uniformément sur l'oxyde mercurique, et que son équivalent, Hg^2O, tant au contact de l'air qu'en son absence, se change invariablement dans

---

(1) POGGENDORFF, *Annalen der Physik und Chemie*, VI, p. 298 (1859).

cette réaction en équivalent de l'oxyde mercurique, HgO, et en équivalent du métal, Hg. Ce dernier s'en sépare à mesure que l'action du protoxyde de mercure avance, de manière que le résultat final, dans les deux cas, est constamment le même.

Quant au mode d'exécution de cette expérience sur l'un ou l'autre oxyde de mercure, il est très-simple. Il suffit de les mettre dans un verre ou dans une éprouvette, conjointement avec la dissolution d'un sel parfaitement neutre, et de les agiter ensemble pendant quelques instants. Avec une dissolution saturée d'un sel haloïde à base alcaline ou alcalino-terreuse, l'action est tellement prompte, qu'elle devient très-évidente, même à la température ordinaire : aussi il est aisé de la montrer dans un cours de chimie. Dans le liquide filtré, la présence de l'alcali ou de la terre alcaline peut être accusée par les réactifs colorés, et pareillement il est très-facile d'y révéler l'existence du mercure.

En faisant chauffer ou bouillir pendant quelques instants un mélange contenant un excès de sel haloïde par rapport à la quantité d'oxyde de mercure, la proportion d'alcali ou de terre alcaline, et par suite la proportion de chlorure, de bromure ou d'iodure mercurique augmente considérablement, de manière que le papier de curcuma, le sirop de violettes, et le papier rougi de tournesol indiquent dans la liqueur filtrée la présence d'une quantité très-notable d'alcali ou de terre alcaline, et pareillement la formation d'une combinaison mercurique peut y être révélée, non-seulement par l'eau sulfhydrique, le chlorhydrate stanneux ou le cuivre métallique, mais même par l'ammoniaque seule ou mêlée avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

On peut donc exprimer la réaction mutuelle des chlorures, des bromures et des iodures alcalins et alcalino-terreux sur les oxydes de mercure par des équations. Pour l'oxyde mercurique et le chlorure de potassium, par exem-

ple, cette équation correspond à celle-ci :

$$m\,KCl^2 + HgO = KO + HgCl^2 + (m-1)\,KCl^2$$

ou plutôt à

$$= KO + (HgCl^2 + KCl^2) + (m-2)\,KCl^2.$$

Pour l'oxyde mercureux elle est analogue :

$$m\,KCl^2 + Hg^2O = KO + HgCl^2 + Hg + (m-1)\,KCl^2$$
$$= KO + (HgCl^2 + KCl^2) + Hg + (m-2)\,KCl^2.$$

Des équations semblables représentent les réactions d'autres sels haloïdes, comme par exemple :

$$m\,BaCl^2 + HgO - BaO + HgCl^2 + (m-1)\,BaCl^2,$$
$$m\,NaBr^2 + HgO = NaO + HgBr^2 + (m-1)\,NaBr^2,$$
$$m\,KI^2 + HgO = KO + HgI^2 + (m-1)\,KI^2,$$

et ainsi de suite.

On peut m'objecter que toutes ces réactions ne sont que des résultats dépendant de la formation d'une simple dissolution de l'oxyde de mercure dans l'eau ; mais je me suis convaincu que la chose ne se passe pas ainsi : *premièrement*, l'eau distillée ne dissout pas sensiblement l'oxyde mercurique à la température ordinaire, même en l'agitant avec cet oxyde durant quelques minutes; *secondement*, étant bouillie avec l'oxyde de mercure pendant quinze à vingt minutes, quoiqu'elle en dissolve une quantité assez sensible, à un tel point que le liquide manifeste un goût âcre, verdit le sirop de violettes et par-dessus donne un précipité assez abondant avec l'hydrogène sulfuré et le chlorhydrate stanneux ; toutefois, cette dissolution n'agit pas d'une manière évidente sur le papier de curçuma, et se distingue aussi par ses autres caractères. Ainsi l'eau sulfhydrique qu'on y ajoute, même en très-petite quantité, dès le premier instant forme un précipité brun foncé, quoique,

versée dans la dissolution de l'oxyde de mercure, par exemple dans le chlorure de sodium, elle donne au commencement un précipité blanc, qui ne se change en rouge et puis en noir que quand on la mêle avec une plus grande portion d'eau sulfhydrique. De même, le chlorhydrate stanneux étendu d'eau avec la solution de l'oxyde mercurique dans l'eau distillée, forme tout d'un coup un précipité gris foncé; au contraire il précipite d'abord en blanc la dissolution du même oxyde dans le sel marin.

Au reste, les expériences subséquentes dissiperont toute incertitude à cet égard et prouveront évidemment que la solubilité de l'oxyde mercurique dans l'eau ne donne pas raison des phénomènes ci-dessus mentionnés.

En laissant en digestion, ou mieux en faisant bouillir pendant une ou deux minutes, dans une éprouvette, la solution aqueuse du chlorure de baryum, parfaitement neutre, avec un des oxydes de mercure, et ensuite filtrant le liquide, il est facile d'en séparer l'oxyde de baryum au moyen du courant d'acide carbonique, qui le précipite d'abord en entier et ne le redissout qu'après, à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Ce précipité, rassemblé sur un filtre et soigneusement lavé, se dissout avec effervescence dans l'acide chlorhydrique, et peut en être séparé de nouveau par les sulfates ou l'acide sulfurique. Si l'on examine le liquide après l'éloignement du carbonate de baryte, on peut se convaincre que le chlorure mercurique s'y trouve dissous conjointement avec le chlorure de baryum non encore décomposé.

Les chlorures de strontium et de calcium donnent un résultat tout à fait analogue au précédent.

En exécutant le même essai avec le chlorhydrate d'ammoniaque, il faut seulement éviter l'ébullition, surtout si l'on veut recueillir l'ammoniaque dans le liquide même, au milieu duquel il prend naissance. Il suffit alors d'agiter seulement pendant quelques instants, à la température or-

dinaire, la dissolution du sel ammoniac avec un des oxydes de mercure. Et comme les produits de leur décomposition mutuelle sont entièrement les mêmes que dans les cas précédents, il faut donc nécessairement exprimer cette réaction par l'équation analogue :

$$m(H^2Cl^2 + N^2H^6 + HgO)$$
$$= N^2H^6 + H^2O + HgCl^2 + (m-1)(H^2Cl^2 + N^2H^6)$$

ou plutôt ainsi

$$= N^2H^6 + H^2O + [HgCl^2 + (H^2Cl^2 + N^2H^6)]$$
$$+ (m-2)(H^2Cl^2 + N^2H^6).$$

Lorsqu'on opère dans une cornue de verre jointe au matras convenablement refroidi, et qu'on fait bouillir le mélange de sel ammoniac et d'oxyde mercurique avec une lampe pendant une demi-heure, l'oxyde mercurique disparaît entièrement et change complétement en sublimé corrosif. On obtient alors séparément d'un côté une forte solution d'ammoniaque dans l'eau, et de l'autre le chlorhydrate ammonico-mercurique, ou sel Alembroth. Cette expérience réussit tant avec le deutoxyde de mercure préparé par la voie de précipitation, qu'avec celui du commerce. Indistinctement de l'un et de l'autre on peut dissoudre facilement quelques grammes en présence d'un excès de sel ammoniac. Le protoxyde de mercure dans de pareilles circonstances donne des résultats analogues, avec cette seule différence, remarquée déjà, si je ne me trompe, par M. Pagenstecker, qu'il y a séparation d'un équivalent de mercure métallique qui, par des ébullitions réitérées de temps à autre, se rassemble en une goutte distincte à l'œil nu.

En opérant de la même manière sur un sel haloïde ayant pour base un métal alcalin ou alcalino-terreux, il est difficile d'effectuer une si complète décomposition, surtout lorsqu'on prend peu de sel haloïde respectivement à la quantité d'oxyde de mercure; car alors reste en dissolu-

tion un alcali ou une terre alcaline, séparée du sel haloïde par l'oxyde de mercure, qui, ne pouvant faire place, arrête la décomposition ultérieure. En ce cas il y a une certaine équipollence entre eux, et, chaque fois que les proportions de sel haloïde double et d'oxyde alcalin, récemment formés, se correspondent, leur mélange cesse d'impressionner l'oxyde de mercure. C'est un phénomène appartenant à la classe des faits assez nombreux qui indiquent l'influence des masses, et il est à présumer que ces masses équipollentes du sel haloïde et de l'oxyde varient selon leur nature. Elles expliquent en même temps pourquoi la dissolution du sublimé corrosif, mêlée avec un certain excès de sel ammoniac, ne peut plus être décomposée par l'ammoniaque; de même qu'une grande portion de sel commun ou d'autres chlorures arrête sa précipitation par la potasse ou la soude caustique.

Au contraire, plus on s'éloigne du rapport de ces masses, plus les phénomènes de la décomposition deviennent évidents, et comme le chlorure, le bromure ou l'iodure double, qui se forme en cette occasion, cesse d'être décomposé par l'alcali ou la terre alcaline, développés simultanément avec eux, il est donc possible de former une quantité plus ou moins considérable de l'un et de l'autre chaque fois qu'on a recours à un grand excès de sel haloïde et qu'on fait bouillir le mélange assidûment. Guidé par ce raisonnement, j'ai réussi à dissoudre complétement une quantité assez notable d'oxyde mercurique dans des solutions saturées des sels haloïdes de potassium, de sodium, de baryum, etc., prises en grand excès.

Néanmoins il y a une autre méthode, plus prompte et en même temps plus rigoureuse que celle exposée tout à l'heure, pour transformer l'oxyde de mercure, au contact d'un sel haloïde alcalin, en sel haloïde mercurique. Cette méthode réussit parfaitement, surtout avec les sels haloïdes ayant pour base un métal alcalino-terreux, et nommément

le baryum, le strontium et le calcium. Elle consiste en une ébullition prolongée de l'oxyde de mercure, mis avec la solution de sel haloïde dans une éprouvette ou un matras, en faisant passer simultanément dans le mélange un courant de gaz acide carbonique, qui élimine l'oxyde terreux à mesure qu'il se forme. Lorsqu'on a accompli cette expérience avec le chlorure de baryum, par exemple, on parvient, au bout d'une heure à peu près d'ébullition, à dissoudre tout l'oxyde mercurique sous forme de chloromercurate de baryum, de sorte qu'il ne reste au fond du vase qu'une poudre blanche consistant en carbonate de baryte. Ainsi, moyennant une simple précipitation de l'oxyde alcalino-terreux et son éloignement du cercle d'action, la décomposition ultérieure du sel haloïde par l'oxyde de mercure est considérablement facilitée.

Lorsqu'on exécute cet essai avec le chlorure de magnésium ou le chlorhydrate de magnésie parfaitement neutre, l'échauffement du mélange et l'emploi du courant d'acide carbonique deviennent inutiles, car en ce cas se développe peu à peu un oxyde, qui se précipite spontanément. A cause de son insolubilité toute la liqueur se trouble et bientôt devient laiteuse.

Après ce que j'ai déjà rapporté précédemment, il est superflu d'ajouter que le protoxyde de mercure, soumis à de pareils essais, donne aussi les mêmes résultats, avec l'unique différence que la moitié du mercure passe à l'état métallique.

Reste à ajouter que l'action des oxydes de mercure ne se restreint pas aux sels haloïdes ; au contraire, elle s'étend de même aux oxysels neutres, tant organiques qu'inorganiques. Il est à remarquer seulement que l'effet produit par ces sels est moins sensible que celui des sels haloïdes. Toutefois, lorsqu'on prend, par exemple, le sulfate, l'oxalate ou l'acétate potassique, et qu'on fait bouillir sa dissolution pendant quelque temps avec l'un ou l'autre oxyde de

mercure, une certaine quantité d'alcali libre paraît toujours dans la liqueur, et conjointement avec lui une quantité équivalente de sel mercurique. Ces changements doivent donc être exprimés, de même que ceux des sels haloïdes, par des formules analogues :

$$m(SO^3 + NaO) + HgO$$
$$= NaO + (SO^3 + HgO) + (m - 1)(SO^3 + NaO),$$

$$m(\overline{O}x + KO) + HgO$$
$$= KO + (\overline{O}x + HgO) + (m - 1)(\overline{O}x + KO,$$

et ainsi de suite.

Dans quelques cas particuliers, et notamment en faisant l'essai sur les nitrates, le développement d'alcali est si peu manifeste, qu'on est obligé de faire tomber au même endroit du papier de curcuma plusieurs gouttes du liquide, l'une après l'autre, pour que sa rougeur devienne perceptible. Conséquemment aussi la formation du sel mercurique dans cette expérience est insignifiante.

Je suppose que cette remarquable différence d'action d'avec les sels haloïdes provient de ce que les oxysels alcalins ne sont pas susceptibles de former des sels doubles avec l'oxyde mercurique, et que nécessairement, pour cette raison, chaque fois qu'on fait l'essai sur eux, il y a un agent de moins.

NOTE SUR LE POUVOIR RAYONNANT ET LE POUVOIR ABSORBANT DES GAZ;

PAR M. BALFOUR STEWART.

Traduit par M. Verdet (1).

Les relations de la chaleur rayonnante avec les gaz et les

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, t. XXVI, p. 219; septembre 1863.

vapeurs sont en ce moment l'objet de l'attention de deux expérimentateurs éminents [MM. Magnus et Tyndall].

Cette circonstance et la grande importance météorologique de la question me font espérer qu'on trouvera quelque intérêt à une tentative, si insuffisante qu'elle soit, de reprendre la discussion sous un autre point de vue.

Il paraît établi que le spectre d'un gaz quelconque conserve à peu près le même caractère dans un intervalle très-étendu de température. Nous savons qu'il en est ainsi du spectre de la vapeur de sodium, et qu'en conséquence à toute température cette vapeur absorbe les rayons correspondant à la double ligne D; nous savons aussi que la ligne caractéristique du thallium est toujours la principale dans le spectre de la vapeur de ce métal, bien qu'à une très-haute température quelques autres lignes plus faibles viennent s'y ajouter. Si nous rapprochons ce fait de la proportionnalité constante qui paraît exister entre le pouvoir rayonnant et le pouvoir absorbant, il semblera très-probable que dans un grand nombre de gaz et de vapeurs une proportion sensible et même considérable de la chaleur absorbée correspond à un petit nombre de longueurs d'onde nettement définies et isolées les unes des autres.

Supposons, par exemple, qu'on voulût observer le pouvoir absorbant de la vapeur de sodium pour les rayons de chaleur dont la longueur d'onde est celle de la double ligne D, et admettons que l'expérience soit faite au moyen d'un spectre continu. Il est certain que la vapeur exercera sur les deux rayons qu'on vient de définir une absorption énergique, tandis que le reste de la chaleur passera librement. Une petite quantité de vapeur de sodium suffira pour obtenir ce résultat, et une quantité considérable n'y ajoutera rien. Peut-être une couche de 1 pied d'épaisseur n'absorbera-t-elle pas sensiblement plus de chaleur qu'une couche de 1 pouce. Par conséquent, si nous voulons déterminer le pouvoir absorbant de la vapeur de sodium,

nous ne devons pas comparer l'effet d'une couche de 1 pouce avec l'effet d'une couche de 1 pied, mais bien l'effet de l'une ou de l'autre de ces couches avec celui d'un espace entièrement privé de vapeur de sodium.

Le même mode de raisonnement peut, il me semble, s'appliquer à tous les gaz et à toutes les vapeurs; je ne crois donc pas qu'on puisse regarder le pouvoir absorbant d'aucun gaz pour la chaleur comme déterminé, si dans l'expérience l'effet de l'interposition de ce gaz entre la source de chaleur et le thermomètre n'a pas été comparé avec l'effet de l'absence entière du même gaz; tout au moins serait-il nécessaire qu'on eût raréfié le gaz au point d'atteindre la condition où un accroissement de densité produit un accroissement sensible d'absorption.

Je ferai maintenant remarquer qu'il doit exister quelque connexion, dont la nature précise nous est inconnue pour le moment, entre l'espèce de chaleur que rayonne un gaz ou une vapeur et la température d'ébullition du liquide qui lui donne naissance.

Pour expliquer la nécessité de cette relation, faisons une supposition extrême; admettons que la vapeur de sodium ne rayonne aucune espèce de chaleur moins réfrangible que la raie D. Si nous regardons la chaleur de cette réfrangibilité comme entièrement absente de la radiation des sources à basse température, nous ne pourrons imaginer que la vapeur de sodium puisse exister à ces basses températures, attendu que, si elle y était amenée pour un instant, elle perdrait indéfiniment de la chaleur sans en recevoir la compensation. Si l'on peut trouver ces suppositions extrêmes, on admettra néanmoins qu'elles suggèrent la probabilité de la relation indiquée, et qu'elles nous conduisent à imaginer que les gaz qui rayonnent de la chaleur d'une haute réfrangibilité ne peuvent résulter que de la vaporisation de liquides bouillant à de très-hautes températures.

Or, parmi toutes les substances connues, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote sont probablement celles qui entrent en ébullition à la température la plus basse, si bien qu'il a été jusqu'ici impossible de les liquéfier; nous devons donc présumer que la chaleur rayonnée par ces gaz est de l'espèce qui caractérise les sources de très-basse température, c'est-à-dire qu'elle est remarquable par une très-faible réfrangibilité et une très-grande longueur d'onde. Je ne prétends pas que mes raisonnements démontrent qu'il en est ainsi, mais je crois qu'ils donnent une certaine probabilité à une connexion de ce genre.

J'ai ailleurs essayé d'établir que la chaleur rayonnée et absorbée par le sel gemme a une longueur d'ondulation très-considérable (1). C'est donc, jusqu'à un certain point, une chaleur du même genre que la chaleur que je suppose être rayonnée et absorbée par les trois gaz simples permanents.

Enfin j'ajouterai que dans toute expérience où la source de chaleur est un vase rempli d'eau bouillante, et où les autres parties de l'appareil sont à une température de 15 degrés centigrades par exemple, on n'opère pas en réalité sur le rayonnement entier de la source à 100 degrés, mais sur la différence entre ce rayonnement et le rayonnement d'un système de corps à 15 degrés. Mais comme la longueur d'onde moyenne d'un rayonnement hétérogène diminue à mesure que la température s'élève, il est clair que la différence de ces deux rayonnements a une longueur d'onde moyenne inférieure à la longueur d'onde moyenne du rayonnement total de la source à 100 degrés. En réalité, dans une telle expérience, on sépare de la chaleur rayonnée par l'eau bouillante la por-

---

(1) *Voyez* les divers Mémoires de l'auteur sur la chaleur rayonnante, insérés au tome XXII des *Transactions de la Société Royale d'Édimbourg*. (Un extrait de ces recherches sera prochainement publié dans ces *Annales*.)

tion qui possède la plus petite longueur d'onde moyenne et la plus grande réfrangibilité moyenne, et c'est exclusivement sur cette portion que l'on opère.

Cela posé, examinons les conditions où se trouve réellement placé l'air atmosphérique dans une expérience où la source de chaleur est de l'eau bouillante, où la température de la pile thermo-électrique est de 15 degrés, où le tube alternativement vide et rempli d'air est fermé par des plaques de sel gemme, et où l'on présume qu'il n'y a *absolument* d'autre quantité d'air atmosphérique présent que la quantité sur laquelle on opère (1).

1° Si l'on suppose que la chaleur que l'air atmosphérique peut émettre ou absorber est d'une très-faible réfrangibilité, il est évident que la radiation et l'absorption totale de ce gaz éprouveront, en passant de la température 15 degrés à la température 100 degrés, un accroissement moindre que l'accroissement qui s'observerait avec un gaz dont la radiation serait plus réfrangible. La raison en est que les rayons de chaleur correspondant à l'intervalle de 15 à 100 degrés sont *relativement* déjà des rayons très-réfrangibles, dont l'air atmosphérique n'émet ou n'absorbe qu'une très-faible proportion.

2° Une partie de la chaleur rayonnée est arrêtée par les plaques de sel gemme; mais il est possible que plusieurs des rayons qu'arrête le sel gemme soient précisément ceux que l'air atmosphérique est propre à arrêter. Dans ce cas le sel gemme filtrerait en quelque sorte la radiation calorifique, pour ne laisser passer que les rayons que l'air atmosphérique n'absorbe pas.

En somme, si les vues que j'ai avancées sont regardées comme probables, une disposition expérimentale pareille à celle que je viens de rappeler ne saurait être regardée comme propre à manifester le pouvoir absorbant de l'air

(1) C'est la disposition des expériences de M. Tyndall.

atmosphérique, puisqu'elle tend à atténuer les effets de cette propriété.

Examinons d'un autre côté comment la vapeur d'eau doit se comporter dans la même expérience. En vertu de l'hypothèse que je propose, la chaleur rayonnée et absorbée par la vapeur d'eau est comparativement d'une réfrangibilité élevée. Une portion considérable de cette espèce de chaleur pourra donc être contenue dans la différence des radiations relatives aux températures 100 degrés et 15 degrés, et de plus elle ne sera pas arrêtée par le sel gemme. L'effet de l'expérience sera donc d'accroître en apparence le pouvoir rayonnant ou absorbant de la vapeur d'eau et de plusieurs des vapeurs dont les liquides entrent en ébullition à de hautes températures.

Finalement, supposons qu'on introduise dans le tube un mélange d'air et d'une vapeur à point d'ébullition élevé. Il est évident que, tandis que l'air absorbera très-peu de chaleur, à cause de la disposition particulière de l'expérience, la vapeur en absorbera beaucoup, et le résultat apparent de l'expérience sera que l'air chargé de vapeur est beaucoup plus athermane que l'air seul.

En vertu de ces considérations, j'hésiterais à regarder les faits connus relativement aux pouvoirs rayonnants et absorbants des gaz et des vapeurs comme autorisant l'hypothèse suivant laquelle les pouvoirs rayonnants et absorbants des gaz simples seraient moindres que ceux des gaz composés. Mais en tant qu'il serait établi que la vapeur d'eau absorbe une autre espèce de chaleur que l'air sec, les importantes conclusions météorologiques de M. Tyndall subsisteraient dans mon hypothèse; c'est-à-dire qu'il serait toujours probable que l'air humide arrête en plus grande proportion que l'air sec la chaleur rayonnée par la terre.

Il est même possible que la terre soit protégée encore d'une autre manière contre l'influence refroidissante de sa radiation vers les espaces planétaires; il se peut que, lors-

que la température est très-basse et l'air presque dépouillé de vapeur, la chaleur rayonnée par la terre soit de nature à être absorbée par l'air sec. L'air sec serait ainsi une sorte de couverture, qui aux basses températures exercerait la même fonction qui est exercée par l'air humide aux températures plus élevées.

MÉMOIRE SUR LE PSEUDODIMORPHISME DE QUELQUES COMPOSÉS NATURELS ET ARTIFICIELS;

Par M. DES CLOIZEAUX.

On a généralement admis jusqu'ici qu'une des propriétés essentielles des corps doués de l'isomorphisme, tel que l'a reconnu et défini Mitscherlich, était de pouvoir s'allier en toutes proportions dans les combinaisons dont ils font partie. D'intéressantes recherches sur les propriétés optiques biréfringentes des corps isomorphes dues à H. de Senarmont (1), tout en montrant que l'isomorphisme chimique et géométrique n'entraînait pas forcément l'isomorphisme optique, ont ajouté aux exemples bien connus des péridots (2), des grenats, des carbonates rhomboédriques, des spinelles, des aluns, etc., ceux des cristaux mixtes formés par le mélange en proportions variables de sels à propriétés optiques contraires, tels que l'hyposulfate de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 391; année 1851.

(2) J'ai fait voir récemment dans les *Annales des Mines*, t. II, année 1862, que la téphroïte $(\dot{M}n, \dot{M}g)^2 \ddot{S}i$ avait la même forme géométrique que le péridot, mais avec des propriétés optiques contraires. On connaît donc maintenant dans le groupe $\dot{R}^2 \ddot{S}i$ les silicates chimiquement et géométriquement isomorphes suivants : péridot, olivine et hyalosidérite $(\dot{M}g, \dot{F}e)^2 \ddot{S}i$; Forstérite et boltonite $\dot{M}g^2 \ddot{S}i$; Monticellite $(\dot{C}a, \dot{M}g)^2 \ddot{S}i$; fayalite et scories d'affinage $\dot{F}e^2 \ddot{S}i$; téphroïte $(\dot{M}n, \dot{M}g)^2 \ddot{S}i$.

strontiane et l'hyposulfate de plomb, le sel de Seignette potassique et le sel de Seignette ammoniacal. L'azotate ammonico-céreux et l'azotate ammonico-lanthaneux, préparés par M. Damour, m'ont fourni des résultats analogues et, comme l'a fait remarquer de Senarmont, c'est probablement par des alliages cristallins de cette nature que s'expliquent certaines particularités optiques qu'on rencontre dans les micas, les topazes, les pennines, les clinochlores, et dans quelques variétés d'apophyllite. Mais si la substitution, en quantité indéterminée, d'un corps isomorphe à un autre est incontestable dans un grand nombre de cas, elle ne paraît pourtant pas offrir toute la généralité qu'on lui a attribuée, souvent par suite d'une étude incomplète des propriétés physiques de composés s'exprimant par une même formule chimique. On avait déjà remarqué que des éléments, isomorphes par eux-mêmes et dans plusieurs de leurs combinaisons homologues, cessent de l'être dans la plupart de leurs autres combinaisons; c'est par exemple le cas de la soude et de la potasse. Dans une communication précédente faite à l'Académie des Sciences (1), j'ai signalé le changement caractéristique que l'absence complète ou la présence en plus ou moins grande quantité de plusieurs autres bases, telles que la chaux, la magnésie, le protoxyde de fer et le protoxyde de manganèse, qui jouent ordinairement le même rôle dynamique, apportent dans le système cristallin de diverses substances chimiquement isomorphes. Ces substances n'ayant que des constitutions atomiques semblables avec des formes géométriques différentes ne peuvent pas être considérées comme réellement dimorphes, puisque le dimorphisme suppose l'identité absolue de com-

(1) Mémoire sur un nouveau procédé propre à mesurer l'indice moyen et l'écartement des axes optiques dans certaines substances où cet écartement est très-grand, et sur la séparation de plusieurs espèces minérales regardées jusqu'ici comme isomorphes (*Comptes rendus de l'Académie*, séance du 22 avril 1861).

position ; il me semble que le nom de *pseudodimorphes* exprimerait assez bien l'espèce d'état intermédiaire qu'elles présentent. Voici les principaux composés naturels ou artificiels dans lesquels l'étude exacte des propriétés cristallographiques et optiques ou quelquefois d'un seul de ces deux caractères a permis jusqu'ici de constater le pseudodimorphisme.

I. — Groupe des bisilicates $\dot{R}\ddot{Si}$, comprenant des espèces cristallisées dans les systèmes rhombique, clinorhombique et triclinique.

1° *Enstatite*. $\dot{R} = \dot{Mg}$ avec 3 à 9 pour 100 de $\dot{Fe}$. L'enstatite pure $\dot{Mg}\ddot{Si}$ (densité = 3,16) a été obtenue artificiellement par Ebelmen, qui l'a décrite sous le nom de bisilicate de magnésie (1).
Bronzite. $\dot{R} = \dot{Mg}$ avec 6 à 10 pour 100 de $\dot{Fe}$.
Hypersthène. $\dot{R} = (\dot{Fe}, \dot{Mg})$, l'oxyde ferreux et la magnésie étant en quantités à peu près égales.

Prisme rhomboïdal droit de 93 degrés à 93°30'. Clivages plus ou moins faciles suivant les faces verticales du prisme et suivant les deux plans diagonaux. Le plan des axes optiques coïncide avec les *petites* diagonales des bases du prisme de 93 degrés ; la bissectrice de l'angle aigu que ces axes font entre eux est *positive* et parallèle à l'arête $\frac{m}{m}$ pour l'enstatite et la bronzite ; elle est *négative* et normale à l'arête $\frac{m}{m}$ pour l'hypersthène.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIII, p. 58. Je me suis assuré par l'examen optique que les cristaux d'Ebelmen, très-facilement clivables suivant les faces d'un prisme de 93 degrés et 87 degrés, appartiennent au système rhombique.

2° *Wollastonite*. $\dot{R} = \dot{Ca}$.

Prisme rhomboïdal oblique de 95°35′ incompatible avec la forme du pyroxène par ses modifications et ses clivages. Le plan des axes optiques est parallèle au plan de symétrie ; la bissectrice de leur angle aigu est *négative* (1) et fait un angle de 12 degrés avec une normale à l'arête antérieure obtuse $\frac{m}{m}$.

3° *Pyroxène* comprenant :

- *Diopside* et *diallages*. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$ avec 10 à 12 pour 100 de $\dot{Fe}$. Le diopside pur $(\dot{Ca}, \dot{Mg})\ddot{Si}$ a été obtenu artificiellement par Ebelmen (2).
- *Hédenbergite* et *traversellite*. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Fe})$ avec 3 à 14 pour 100 de $\dot{Mg}$. C'est à l'Hédenbergite pure $(\dot{Ca}, \dot{Fe})\ddot{Si}$ que paraissent devoir être rapportés les cristaux obtenus par M. Daubrée (3).
- *Augite*. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$ avec 5 à 22 pour 100 de $\dot{Fe}$ et 3 à 8 pour 100 de $\ddot{Al}$.
- *Grünérite*. $\dot{R} = \dot{Fe}$ avec 1 pour 100 de $\dot{Mg}$.
- *Jeffersonite*. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mn}, \dot{Fe}, \dot{Mg})$.
- *Cristaux* artificiels formés dans une verrerie. $\dot{R} = (\dot{Ca}, \dot{Mg})$ avec 3 pour 100 de $\dot{K}$ et 4 pour 100 de $\dot{Na}$.

Prisme rhomboïdal oblique de 87°5′ à 87°30′. Clivages

---

(1) Dans mon *Manuel de Minéralogie*, t. Ier, p. 50, par suite d'une faute d'impression dont je ne me suis aperçu qu'après le tirage, la bissectrice aiguë de la Wollastonite est indiquée à tort comme *positive*.

(2) D'après leurs propriétés optiques, les cristaux d'Ebelmen dérivent bien d'un prisme rhomboïdal oblique.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX. M. Daubrée a trouvé $\ddot{Si}$52 $\dot{Ca}$26 $\dot{Fe}$22 = 100.

plus ou moins parfaits suivant les faces du prisme et suivant ses deux plans diagonaux. Le plan des axes optiques coïncide avec les *grandes* diagonales des bases du prisme de 87 degrés et leur bissectrice aiguë *positive* fait un angle de 51°6′ avec une normale à l'arête antérieure aiguë $\frac{m}{m}$.

4° *Rhodonite* comprenant : { *Pajsbergite* et *rhodonite*. $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Ca}, \dot{Fe})$. *Fowlérite*. $\dot{R} = (\dot{Mn}, \dot{Ca}, \dot{Fe}, \dot{Zn}, \dot{Mg})$.

Prisme doublement oblique de 73°48′ dont plusieurs modifications forment une zone très-voisine par ses incidences de la zone verticale du pyroxène.

On voit que, dans la combinaison $\dot{R}\,\ddot{Si}$, la magnésie dominante ou la magnésie et l'oxyde ferreux produisent les prismes rhomboïdaux droits de l'enstatite, de la bronzite et de l'hypersthène; que la chaux seule produit le prisme rhomboïdal oblique de la Wollastonite; que l'oxyde manganeux dominant (30 à 49 pour 100) produit le prisme doublement oblique de la Fowlérite et de la rhodonite, tandis que la présence simultanée de la chaux et de la magnésie ou de la chaux et de l'oxyde ferreux paraît nécessaire à la formation des véritables pyroxènes en prisme rhomboïdal oblique dont les trois principaux types sont le diopside, l'Hédenbergite et l'augite. La Grünérite seule fait exception; mais autant qu'on en peut juger, par l'examen au microscope polarisant des fibres très-fines dont elle se compose et qui sont engagées dans un mélange d'hématite brune et de grenats très-ferrifères, on doit peut-être la regarder comme une variété d'amphibole, ainsi que l'a déjà fait remarquer M. Rammelsberg.

II. — Groupe des silicates $\dot{R}^6, \ddot{R}^4, \ddot{Si}^9$, comprenant des

espèces cristallisées dans les systèmes rhombique et clinorhombique.

1° *Zoïsite* et *thulite*. $\dot{R} = \dot{C}a$; $\dddot{R} = \dddot{A}l$ avec 2 à 4 pour 100 de $\dddot{F}e$.

Prisme rhomboïdal droit de 116°16′ clivable dans une seule direction parallèle aux petites diagonales de ses bases. Plan des axes optiques ordinairement parallèle et quelquefois normal (1) au plan de clivage; bissectrice de leur angle aigu toujours *positive* et normale à l'arête obtuse $\frac{m}{m}$. La Zoïsite est complétement incompatible avec l'épidote par son clivage unique, par les modifications de ses cristaux, par leurs propriétés optiques biréfringentes et par leur manière de se comporter au chalumeau.

2° *Épidote*. $\dot{R} = \dot{C}a$ avec 1 à 5 pour 100 de $\dot{F}e$; $\dddot{R} = (\dddot{A}l, \dddot{F}e)$, la quantité de $\dddot{F}e$ variant de 8 à 17 pour 100.

Prisme rhomboïdal oblique de 69°56′ offrant deux clivages inégalement faciles qui se coupent sous un angle de

(1) La plupart des cristaux du Salzbourg, du Tyrol, de Styrie, de Carinthie et de Bavière ont, à la température ordinaire, leurs axes optiques orientés dans un plan parallèle au plan de clivage avec des écartements variables, et notablement plus petits pour les rayons rouges que pour les rayons bleus, comme je l'ai indiqué dans mon *Manuel de Minéralogie*, t. Ier, p. 239. Mais j'ai constaté récemment que si on chauffe ces cristaux jusque vers 500 ou 600 degrés, leurs axes se rapprochent d'abord pour passer ensuite temporairement dans un plan normal à celui où ils étaient primitivement contenus, les rouges étant alors plus écartés que les bleus. Je n'ai pas encore pu m'assurer si une calcination suffisamment élevée et prolongée transformerait la modification temporaire en une modification permanente, semblable à celle que j'ai découverte dans l'orthose, la cymophane et la Brookite. Il est pourtant probable qu'il en serait ainsi; car j'ai observé sur de jolis cristaux transparents des États-Unis que M. Shepard m'a remis dans l'été de 1863, et sur des cristaux grisâtres de Grossarl en Salzbourg, des axes optiques s'ouvrant dans un plan perpendiculaire au plan de clivage, un écartement plus grand pour les axes rouges que pour les bleus, et une augmentation notable de cet écartement par une calcination modérée.

115°27′ dans la zone dont l'axe est la diagonale horizontale de la base. Plan des axes optiques parallèle au plan de symétrie et perpendiculaire aux deux clivages; bissectrice de leur angle aigu *négative*, faisant un angle d'environ 92 degrés avec une normale à l'arête antérieure $\frac{m}{m}$ du prisme de 69°56′ (1).

On voit qu'entre les Zoïsites les plus riches et les épidotes les plus pauvres en oxyde ferrique, il n'y a guère qu'une différence du simple au double dans la quantité de cet oxyde. On sait, du reste, que les deux minéraux ont dû se former à peu près dans le même milieu, mais sous l'empire de circonstances un peu différentes, car on trouve quelquefois des aiguilles de Zoïsite entrelacées avec des aiguilles d'épidote.

III. — Groupe des silicates $\dot{R}$, $\ddot{A}l$, $\ddot{S}i^6$, comprenant des espèces cristallisées dans les systèmes clinorhombique et triclinique.

1° *Orthose*. $\dot{R} = (\dot{K}, \dot{N}a, \dot{C}a, \dot{M}g)$. Les quantités de $\dot{N}a$ varient depuis 1 pour 100 (orthose de Baveno) jusqu'à 8 pour 100 (loxoclase de New-York); celles de $\dot{C}a$ et de $\dot{M}g$ sont toujours très-petites et le maximum de la chaux est de 3 pour 100 dans le loxoclase.

Prisme rhomboïdal oblique de 118° 48′. Clivages faciles et rectangulaires entre eux suivant la base et suivant le plan

---

(1) Par suite d'une erreur de transcription, les nombres donnés dans mon *Manuel de Minéralogie*, p. 248, n'indiquent exactement que l'angle de la bissectrice aiguë avec la normale à la base du prisme de 69°56′. Pour les incidences de cette bissectrice avec la normale à h^1 ou à l'arête antérieure $\frac{m}{m}$, il faut lire :

92° 20′	au lieu de	36° 46′	rayons rouges,
91 42	au lieu de	37 24	rayons verts,
91 16	au lieu de	37 50	rayons bleus.

de symétrie. Toutes les variétés d'orthose possèdent deux axes optiques dont la bissectrice aiguë est *négative* et dont l'écartement et l'orientation, qui a lieu tantôt dans un plan parallèle à la diagonale horizontale de la base, tantôt dans un plan parallèle au plan de symétrie, varient avec la température à laquelle les cristaux *sont* ou *ont été* soumis. J'ai fait voir que cette variation pouvait être temporaire ou permanente (1).

2° *Albite.* $\dot{R} = (\dot{Na}, \dot{K}, \dot{Ca}, \dot{Mg})$. Les quantités de $\dot{K}$ varient de 0 à 2 pour 100; celles de $\dot{Ca}$ et de $\dot{Mg}$ sont encore plus faibles que dans l'orthose, et la chaux ne dépasse jamais 2 pour 100.

Prisme doublement oblique de 120° 47′. Propriétés optiques biréfringentes constantes dans toutes les variétés, et ne paraissant pas affectées par les diverses températures auxquelles ces variétés peuvent être soumises.

L'examen des nombreuses analyses connues d'orthose fait voir que dans ce feldspath la moitié au moins de la potasse peut être remplacée par de la soude sans que le type cristallin soit altéré; cette substitution semble influer seulement sur l'écartement des axes optiques et sur l'orientation du plan qui les contient, indépendamment de la température à laquelle les cristaux sont ou ont été soumis. Mais lorsque la soude devient tout à fait prédominante, et que sa quantité, en poids, est au moins égale à trois ou quatre fois celle de la potasse, c'est de l'albite qui se produit.

IV. — Groupe des sulfates $\dot{R}\dddot{S}$, comprenant des corps cristallisés dans les systèmes rhombique et rhomboédrique.

1° *Sulfate de potasse*, $\dot{K}\dddot{S}$.

Prisme rhomboïdal droit de 120° 24′. Axes optiques écar-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, séances des 8 juillet 1861 et 27 octobre 1862.

tés de 109 à 110 degrés dans un plan passant par les grandes diagonales des bases; bissectrice de leur angle aigu *positive* et parallèle à l'arête verticale $\frac{m}{m}$.

2° *Sulfate de potasse sodique* $(\dot{K}, \dot{Na})\ddot{S}$ contenant de 9 à 15 pour 100 de soude.

Prisme hexagonal régulier à un seul axe optique. Double réfraction *positive*.

Mitscherlich avait cru autrefois trouver, dans le sulfate de potasse, un exemple de véritable dimorphisme; seulement l'illustre physicien ne s'était pas assuré de la composition des cristaux hexagonaux. Or, lorsque le sulfate de potasse a cristallisé dans l'eau pure, il possède toujours la forme rhombique à deux axes optiques; lorsque sa dissolution est mélangée de carbonate de soude, dans des circonstances convenables, il prend au contraire la forme hexagonale, mais en même temps une certaine quantité de soude se substitue à la potasse. M. Penny avait déjà fait remarquer (1) que le sel hexagonal examiné par Mitscherlich devait être rapporté à la formule $\dot{Na}\ddot{S} + 3\dot{K}\ddot{S}$ exigeant 9 pour 100 de soude et 48,19 pour 100 d'acide sulfurique. Cette opinion a été récemment confirmée par M. de Hauer (2), qui a trouvé 49,10 pour 100 d'acide sulfurique dans des cristaux hexagonaux à un axe optique provenant de Glasgow où ils sont connus sous le nom de *plate-sulphate of potash,* et paraissant identiques à ceux que Mitscherlich avait eus entre les mains. De gros et beaux cristaux en partie transparents, qui se déposent dans les eaux mères des salins provenant de la fabrication du sucre de betteraves au milieu de liqueurs contenant à la fois du

(1) *Philosophical Magazine*, t. X p. 401.

(2) *Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe* de l'Académie des Sciences de Vienne, février 1860.

sulfate et du carbonate de potasse et du carbonate de soude, ont fourni récemment à M. Grandeau 12 à 15 pour 100 de soude, ce qui correspondrait à la formule $\dot{Na}\dddot{S} + 2\dot{K}\dddot{S}$ dont le calcul conduit à 12,6 pour 100 de soude. Toutefois, il n'est pas certain que le remplacement d'une partie de la potasse par de la soude se fasse toujours suivant des proportions parfaitement définies. Il s'est en effet produit accidentellement chez M. Lemire, dans une cuve de bichromate de potasse, un certain nombre de cristaux verdâtres de sulfate de potasse, dont la plus grande partie offrait la forme rhombique ordinaire à deux axes optiques, mais dont quelques-uns étaient hexagonaux et à un axe. Les premiers ne contiennent pas de soude en quantité appréciable; les autres en renferment une quantité très-notable (au moins 5 pour 100) (1).

V. — Groupe des aluminates $\dot{R}\dddot{Al}$, comprenant des corps dont les formes appartiennent aux systèmes régulier et rhombique.

---

(1) Une petite provision de ces cristaux avait été remise autrefois à de Senarmont par M. Lemire, fabricant de produits chimiques à Choisy-le-Roi; malheureusement cette provision a été égarée et je n'ai pu retrouver que deux cristaux hexagonaux et cinq ou six cristaux rhombiques qui m'avaient été donnés par M. de Senarmont. La recherche exacte de la soude étant impossible sur une si petite quantité de matière, et le spectroscope ne pouvant fournir aucun renseignement quantitatif, j'ai dissous dans l'eau des fragments de cristaux verdâtres rhombiques et hexagonaux, des cristaux hexagonaux incolores formés dans les salins de betteraves, et des cristaux ordinaires de sulfate de potasse à deux axes. Une goutte de la dissolution des cristaux hexagonaux formés dans le bichromate de potasse ou dans les salins de betterave, introduite dans la flamme du gaz ou de l'alcool, manifeste immédiatement la couleur jaune caractéristique de la soude sans mélange de rouge ou de bleu, tandis que la dissolution des cristaux rhombiques, quelle que soit leur origine, donne la couleur bleu-violacé qui caractérise la potasse. J'ai reconnu que si l'on ajoute peu à peu du carbonate de soude à une dissolution de sulfate de potasse pur, la couleur qu'elle communique à la flamme passe par le rougeâtre pour arriver au jaune; mais le jaune bien franc ne se produit que lorsque le mélange contient au moins 4 pour 100 de soude.

1° *Spinelles naturels* ou *artificiels*, dont les principaux sont :

Les spinelles naturels rouges ou bleus $\dot{Mg}\ddot{Al}$, reproduits artificiellement avec leur couleur par Ebelmen.

Le spinelle naturel noir (pléonaste, ceylanite), $(\dot{Mg}, \dot{Fe})\ddot{Al}$; la quantité de $\dot{Fe}$ oscillant entre 5 et 23 pour 100. Cette variété a également été reproduite par Ebelmen.

La hercinite $\dot{Fe}\ddot{Al}$, avec 3 pour 100 de $\dot{Mg}$. Reproduite artificiellement par Ebelmen.

La Gahnite $(\dot{Zn}, \dot{Mg}, \dot{Fe})\ddot{Al}$. Les quantités de $\dot{Mg}$ et de $\dot{Fe}$ varient de 2 et de 4 à 5 pour 100. Le spinelle de zinc pur a été obtenu artificiellement par Ebelmen.

Le spinelle artificiel de cobalt, $\dot{Co}\ddot{Al}$ (Ebelmen).

Le chlorospinelle $\dot{Mg}(\ddot{Al}, \ddot{Fe})$, où la quantité de $\ddot{Fe}$ varie de 9 à 15 pour 100.

La Picotite $(\dot{Fe}, \dot{Mg})(\ddot{Al}, \ddot{Cr})$, contenant 10 pour 100 de $\dot{Mg}$ et 8 pour 100 de $\ddot{Cr}$ d'après les analyses de M. Damour.

La dysluite $(\dot{Zn}, \dot{Mg})(\ddot{Al}, \ddot{Fe})$.

La Kreittonite $(\dot{Zn}, \dot{Mg}, \dot{Fe})(\ddot{Al}, \ddot{Fe})$.

Octaèdre régulier diversement modifié, ou grains sans formes déterminables, mais dénués de double réfraction.

2° *Cymophane naturelle*, $\dot{Gl}\ddot{Al}$. Reproduite artificiellement par Ebelmen et par M. H. Sainte-Claire Deville.

Prisme rhomboïdal droit de 119° 46'. Axes optiques éprouvant sous l'influence de la chaleur, dans leur écartement et leur orientation, des variations temporaires et permanentes semblables à celles que présente l'orthose.

On voit que la magnésie peut être remplacée en tout ou en partie par les protoxydes de fer, de cobalt et de zinc, en même temps qu'à une portion de l'alumine se substituent les oxydes ferrique ou chromique, sans que le composé cesse d'être un spinelle octaédrique. Mais lorsque l'alumine est

combinée à la glucine que, d'après l'ensemble de ses propriétés, presque tous les chimistes s'accordent maintenant à regarder comme isomorphe des bases $\dot{R}$, le corps affecte une forme entièrement incompatible avec celle des spinelles. Quant aux bases chaux, baryte et oxyde manganeux, leur affinité pour l'alumine ne paraît pas assez grande pour donner naissance à des aluminates, au moins dans les circonstantes d'expérimentation où Ebelmen s'était placé.

VI. — Groupe des chlorofluophosphates $\dot{R}^8 \ddot{\ddot{P}}$, R (Fl, Cl), comprenant des corps cristallisés dans les systèmes rhombique et clinorhombique.

1° *Wagnérite artificielle de chaux.* $\dot{C}a^8 \ddot{\ddot{P}}$, CaCl (H. Deville et Caron).

Prisme rhomboïdal droit de 96° 40′ (1).

2° *Wagnérite naturelle,* $\dot{M}g^8 \ddot{\ddot{P}}h$, Mg Fl. Reproduite artificiellement par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron.

Wagnérite chlorée de magnésie artificielle, $\dot{M}g^8 \ddot{\ddot{P}}h$, Mg Cl (H. Deville et Caron).

Wagnérite complexe fluorée et chlorée de chaux et de magnésie artificielle $(\dot{M}g\ \dot{C}a)^8 \ddot{\ddot{P}}h$, (Mg, Ca) (Fl, Cl); (H. Deville et Caron).

Prisme rhomboïdal oblique de 95° 25′ pour la Wagnérite naturelle, de 96 degrés pour la Wagnérite chlorée artificielle, et de 94° 40′ pour la Wagnérite complexe fluorée et chlorée.

On voit que la Wagnérite artificielle exclusivement calcaire et les Wagnérites naturelles ou artificielles exclusivement magnésiennes offrent dans leur forme cristalline

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVII (Mémoire sur l'apatite, la Wagnérite et quelques espèces artificielles de phosphates métalliques, par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron).

la même incompatibilité que j'ai signalée entre l'enstatite et la Wollastonite. Quant à la Wagnérite artificielle calcaréo-magnésienne, elle peut être rapportée à la même forme primitive que la Wagnérite magnésienne; seulement elle possède diverses modifications qui n'ont jamais été observées jusqu'ici dans les cristaux naturels, et il lui en manque au contraire d'autres qui existent sur ces cristaux.

On a remarqué depuis longtemps que l'une des deux formes qu'on rencontre dans la *plupart* des corps dimorphes était une forme limite, voisine de leur seconde forme (1), et qu'un certain nombre de groupes naturels présentaient un isomorphisme partiel suivant une de leurs zones, celle du prisme fondamental, par exemple (2). Nous retrouvons ici ce demi-isomorphisme entre les cristaux des trois variétés de Wagnérite artificielle et ceux de la Wagnérite naturelle qui ont leur zone verticale commune. C'est aussi le cas le plus fréquent pour les substances que j'ai désignées sous le nom de *pseudodimorphes,* quoiqu'il ne paraisse y avoir là rien de général. En effet, parmi les corps cités dans ce Mémoire, l'enstatite, la bronzite, l'hypersthène et la rhodonite présentent un prisme voisin de 93 et 87 degrés comme le pyroxène; l'orthose a un prisme voisin de 120 degrés comme l'albite; la Wollastonite et le pyroxène n'ont, au contraire, rien de commun dans la disposition de leurs éléments cristallographiques, et il en est de même pour la Zoïsite et l'épidote, ainsi que pour les spinelles et la cymophane. Quant aux formes limites, à l'exception de celle du sulfate de potasse rhombique et de la cymophane, on n'en rencontre pas dans les composés pseudodimorphes.

---

(1) Recherches sur le dimorphisme, par M. Pasteur (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XXIII).

(2) *Nouveau cours de Minéralogie;* par M. Delafosse, t. Ier, p. 519.

Quoique les exemples de pseudodimorphisme ne soient pas encore assez nombreux pour permettre d'en tirer des conclusions générales sur les éléments qui doivent être regardés comme essentiels dans la composition des espèces minérales cristallisées, et surtout des silicates, ils pourront cependant fournir des indications utiles à la synthèse dans ses tentatives pour la reproduction de ces espèces. Ils serviront aussi à éclairer les rapports sur lesquels M. Ch. Sainte-Claire Deville a, l'un des premiers, appelé l'attention des savants (1). On sait que les idées émises par M. Ch. Deville sur le rôle que quelques oxydes métalliques jouent dans les composés naturels ont déjà reçu une confirmation remarquable par les résultats que MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Caron ont obtenus (2) en préparant, d'une part, les apatites hexagonales de chaux, de baryte, de strontiane et de plomb, et, d'autre part, les Wagnérites de chaux, de magnésie, de manganèse et de fer. De leur côté, les expériences d'Ebelmen (3) avaient fait voir qu'il ne doit pas exister de spinelles de chaux, de baryte et de manganèse; celles de de Senarmont ont montré que les carbonates de cobalt et de nickel appartiennent à la série rhomboédrique (4); celles de M. Daubrée nous ont fait connaître la formation de l'Hédenbergite avec la forme caractéristique des pyroxènes. Enfin, M. H. Deville, en partant de la formule $\ddot{R}^4\dddot{Si}^3$ à laquelle on rapportait la staurotide avant que les récentes analyses de M. Rammelsberg eussent révélé dans ce minéral la présence de l'oxyde ferreux, avait cherché à former la staurotide purement alumineuse $\ddot{Al}^4\dddot{Si}^3$, et il a obtenu ce composé sous forme de petits

(1) Études de lithologie (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XL, p. 257), et Essai sur la répartition des corps simples dans les substances naturelles (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 782).

(2) Mémoire déjà cité (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII).

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXIII, p. 66.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX, p. 137.

prismes rhomboïdaux transparents dont l'angle de 90° 30′ paraît identique avec celui de l'andalousite $\ddot{A}l\ \ddot{S}i$.

Des recherches ultérieures nous apprendront sans doute entre quelles limites le remplacement de certaines bases par leurs isomorphes peut avoir lieu sans amener de changement fondamental dans la forme géométrique des composés cristallisés.

ESSAI SUR LA FORMATION DES ÉTHERS DANS LES VINS ET AUTRES LIQUIDES ALCOOLIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Jusqu'ici la plupart des chimistes attribuent le bouquet des vins à la présence de petites quantités d'éthers, formés par l'union des alcools ordinaire, amylique et autres avec divers acides volatils, tels que l'acide acétique et les corps de la même série. On a signalé en particulier l'éther œnanthique comme la cause du goût vineux commun à tous les vins : des éthers spéciaux seraient la cause des saveurs caractéristiques de chaque vin. Mais ce sont là des notions un peu vagues et, à quelques égards, incertaines.

La suite de mes travaux sur les affinités et sur les lois générales de la formation des éthers m'a conduit à m'occuper de cette même formation dans les vins et dans les autres liqueurs alcooliques. J'ai réussi à préciser un certain nombre des points qui s'y rapportent, et j'ai été conduit sur d'autres à des opinions fort différentes de celles qui sont généralement répandues. En effet, d'après mes expériences, le bouquet des vins paraît dû à deux groupes de composés distincts, à savoir :

1° Des éthers, assujettis aux lois de l'hydratation et de la

déshydratation, et dont l'existence est conforme aux notions reçues;

2° Des principes oxydables, d'un ordre tout nouveau, comparables aux aldéhydes, assujettis aux lois de l'oxydation, et qui jouent un rôle capital dans la formation et les altérations des vins de nos climats.

Je me propose d'exposer mes recherches dans une série de publications. Le présent Mémoire, qui est le premier, sera consacré à développer les faits et les données relatifs aux éthers contenus dans les vins, à la production de ces éthers et aux changements qui surviennent dans leur proportion; je réserverai pour plus tard l'étude des autres circonstances capables d'influer sur les propriétés des liquides vineux. Ce Mémoire est divisé en trois parties.

Dans la première partie, je m'occupe de déterminer la quantité totale des éthers qui peuvent exister dans un vin.

Dans la deuxième partie, j'examine la formation de ces éthers et les conditions susceptibles de la modifier dans les liqueurs fermentées.

La troisième partie renferme quelques applications des principes posés précédemment aux eaux-de-vie et aux vinaigres, c'est-à-dire aux produits dérivés des vins.

PREMIÈRE PARTIE.

SUR LA QUANTITÉ TOTALE DES ÉTHERS CONTENUS DANS LES VINS.

§ I. — *Principes généraux.*

J'examinerai d'abord ce qui se passe dans une liqueur alcoolique maintenue à l'abri de toute cause d'altération étrangère à la formation des éthers.

Soit donc un vin ou liquide fermenté, conservé dans un vase de verre scellé à la lampe et privé d'air d'une manière absolue; admettons en outre que les sucres ont complète-

ment disparu et que la liqueur ne renferme ni mycodermes ni ferments.

Ceci posé, il résulte de mes expériences, publiées dans ce recueil (1), que :

1° La formation des éthers s'effectue d'une manière nécessaire, par suite des actions réciproques qui se produisent directement entre les acides et les alcools. Ces actions sont aussi fatales et aussi régulières que les actions réciproques entre les acides et les bases; mais elles dépendent de données plus compliquées. Elles se distinguent surtout parce qu'elles sont subordonnées à l'influence du temps (2).

2° La formation des éthers a lieu, quelle que soit la quantité d'eau mise en présence (3).

3° Elle tend peu à peu vers un certain équilibre qui peut n'être atteint qu'au bout de plusieurs années (4).

4° Cet équilibre est indépendant de la température (5).

5° Il dépend des proportions relatives d'acide, d'alcool et d'eau mises en présence (6).

C'est cet état d'équilibre, tel qu'il doit se produire dans les liqueurs vineuses, qu'il s'agit de définir. A cet effet, je m'appuierai sur les deux principes suivants, établis par mes expériences :

(*a*) Étant donné un mélange d'alcool, d'acide et d'eau, dans lequel l'eau se trouve en grand excès, ce qui est le cas

---

(1) *Voir* Recherches sur les affinités : De la formation et de la décomposition des éthers, par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, LXVI et LXVIII; années 1862 et 1863).

(2) Recueil cité plus haut, t. LXVI, p. 1 (1862) et *passim ; voir* encore t. LXVIII, p. 344 et suivantes.

(3) Même recueil, t. LXVIII, p. 299, 328, 333, 352; *voir* aussi *Pl. V, fig.* 5 et 9.

(4) Même recueil, t. LXVIII, p. 225, 345 et suivantes; t. LXVI, p. 11 et suivantes, et *Pl. I, fig.* 1.

(5) Même recueil, t. LXVIII, p. 234.

(6) Même recueil, t. LXVIII, p. 255 et 349; *Pl. V, fig.* 2, 3, 4, 5, etc.

examiné, *la quantité d'éther qui doit se former est sensiblement proportionnelle au poids total de l'acide* contenu dans la liqueur (1). Soit, par exemple, un mélange formé de 90 parties d'eau en poids et de 10 parties d'alcool : si l'on y ajoute une certaine quantité d'acide, pas trop considérable, la huitième partie de cet acide se transformera peu à peu en éther. Cette proportion, un huitième, dépend du rapport qui existe entre l'alcool et l'eau, et change avec ledit rapport.

(*b*) *La quantité d'alcool qui entre en combinaison dépend seulement du rapport entre la somme des équivalents des acides et la somme des équivalents des alcools.* Elle est la même, qu'il s'agisse d'un système formé par un seul alcool et par un seul acide ou par plusieurs alcools et plusieurs acides (2). C'est là un principe analogue à celui en vertu duquel la saturation des acides par les bases est déterminée uniquement par le rapport entre la somme des équivalents des acides et la somme des équivalents des bases, avec cette différence que la quantité d'eau mise en présence n'intervient pas, en général, dans la saturation des acides par les bases, tandis qu'elle règle le coefficient de saturation des alcools par les acides. J'ai établi le principe dont il s'agit, en particulier sur des mélanges renfermant les acides acétique, succinique, tartrique, et les alcools ordinaire, amylique, glycérique, acides et alcools qui existent dans les liqueurs fermentées (3).

Les principes que je viens d'énoncer, les deux derniers spécialement, déterminent l'état d'équilibre dans toute liqueur vineuse renfermant des alcools, des acides et de l'eau, cette liqueur étant abandonnée à elle-même pendant un temps suffisant et soustraite à toute cause de changement, autre

---

(1) Même recueil, t. LXVIII, p. 327, 329, 334 et 354.

(2) Même recueil, t. LXVIII, p. 337 et suivantes, 344, 348.

(3) Même recueil, t. LXVIII, p. 340 et 344.

que la réaction des acides sur les alcools. Examinons en effet comment on peut se servir de ces principes pour calculer, soit l'état actuel d'une liqueur parvenue à l'état d'équilibre, soit l'état futur d'une liqueur dans laquelle aucune réaction ne s'est encore manifestée.

§ II. — *État d'une liqueur parvenue à l'équilibre d'éthérification.*

Commençons par calculer la quantité d'éther existant dans une liqueur vineuse parvenue à l'état d'équilibre, ou, plus exactement, le poids de l'alcool combiné aux acides dans une semblable liqueur. Trois données suffisent, d'après ce qui précède, savoir : le poids de l'eau, le poids équivalent des alcools et le poids équivalent des acides libres. Ces trois données peuvent être obtenues facilement :

1° On détermine le *poids total de l'eau* par les méthodes connues.

2° On cherche ensuite le poids des alcools contenus dans la liqueur. Dans le cas des vins et liqueurs fermentées analogues, on peut se borner à l'alcool ordinaire et à la glycérine, voire même négliger cette dernière, sans erreur sensible sur le résultat.

Si l'on se borne ainsi à un seul alcool, son poids absolu est nécessairement proportionnel à son poids équivalent. Mais si l'on tenait compte de plusieurs alcools, il faudrait diviser le poids de chacun d'eux par son équivalent et faire la somme des quotients : la somme serait proportionnelle au *poids équivalent total des alcools*, c'est-à-dire à la donnée qui nous est nécessaire pour calculer l'équilibre.

3° On détermine enfin le titre acide de la liqueur au moyen d'une solution alcaline normale. L'eau de baryte est la solution que je préfère. Ce titre acide représente précisément la troisième donnée qui nous est nécessaire, car il est proportionnel au *poids équivalent total des acides*, indépendamment de leur nature individuelle.

Ceci posé, nous avons obtenu le poids équivalent de

l'eau, le poids équivalent total des alcools, le poids équivalent total des acides : ce sont les rapports entre ces trois quantités qui déterminent l'équilibre. Je pourrais maintenant m'en référer aux tableaux et aux courbes consignés dans la quatrième partie de mon Mémoire sur les affinités. On trouve en effet (*Annales de Chimie et de Physique*, 3[e] série, t. LXVIII), soit dans les tableaux XLVIII, XLIX (1 acide + 1 alcool + $n H^2O^2$); LVIII à LXXIII (1 acide + n alcool + $p H^2O^2$; 1 alcool + n acide + $p H^2O^2$), et surtout LXXIV à LXXVIII; soit dans les courbes de la *Pl. V, fig.* 5, 7 et surtout *fig.* 9 et 10, toutes les données nécessaires pour résoudre les problèmes d'éthérification relatifs aux liqueurs vineuses. Mais j'ai réussi à déduire de ces tableaux multiples un tableau plus simple, spécialement applicable aux liqueurs vineuses : il suffit d'admettre que le poids de l'alcool ne s'élève pas au-dessus de 25 pour 100, et que le poids des acides demeure notablement inférieur à celui de l'alcool. Dans ces conditions, toutes les expériences citées plus haut peuvent être résumées par le tableau ci-dessous, ou par la formule empirique qui le suit. Commençons par le tableau :

TABLEAU I. — *Éthérification dans une liqueur parvenue à l'état d'équilibre.*

COMPOSITION DE LA LIQUEUR. Alcool + eau = 100.		COEFFICIENT D'ÉTHÉRIFICATION.	
Eau.	Alcool.	Alcool équivalent à l'acide total actuellement libre dans la liqueur = 100.	Poids proportionnel de l'alcool uni aux acides dans les éthers que renferme ladite liqueur.
95	5	100	8,5
90	10	100	14,5
85	15	100	20,5
80	20	100	26,0
75	25	100	32,0 environ

Quelques détails sont nécessaires pour préciser la signification de ce tableau. Il se compose de deux parties, chacune divisée en deux colonnes.

La première partie (composition de la liqueur) indique le rapport de poids entre l'alcool et l'eau, faisant abstraction des autres principes contenus dans la liqueur. Il faut remarquer que les chiffres de la deuxième colonne ne représentent pas des degrés alcoométriques ordinaires; ils en diffèrent parce que ces chiffres représentent des rapports de poids, tandis que les degrés alcoométriques représentent des rapports de volumes; de plus les degrés alcoométriques s'appliquent à la liqueur totale, tandis que les chiffres ci-dessus s'appliquent à l'eau et à l'alcool seulement.

La seconde partie du tableau (coefficient d'éthérification) exprime le rapport qui existe entre le poids de l'alcool équivalent aux acides actuellement libres dans une liqueur parvenue à l'état d'équilibre, et le poids de l'alcool combiné aux acides dans les éthers que renferme la liqueur susdite. Le poids de l'alcool équivalent aux acides libres se calcule aisément, car il est proportionnel au titre acidimétrique de la liqueur. Ce poids étant connu, on le prend pour unité, et le poids de l'alcool, uni aux acides dans les éthers, lui est proportionnel; les coefficients de proportionnalité sont donnés par la quatrième colonne. Ils varient suivant le rapport entre l'alcool et l'eau; mais ils sont sensiblement indépendants du poids absolu des acides, du moins tant que la proportion de l'alcool ne s'approche pas de 25 pour 100.

Indiquons par un exemple comment on peut se servir de ce tableau.

Soit une liqueur renfermant sur 100 grammes : 9 grammes d'alcool, 81 grammes d'eau et 10 grammes de substances étrangères, connues ou non ; supposons encore que le titre acide de cette liqueur équivaille à 1 gramme d'acide sulfurique (SO^3,HO); enfin, admettons que la liqueur

ait été conservée depuis plusieurs années et soit parvenue à l'état d'équilibre. Ceci posé :

1° Le rapport entre l'eau et l'alcool est celui de 81 à 9, c'est-à-dire, en rapportant la somme de ces deux poids au nombre 100, celui de 90 à 10. Vis-à-vis de ce rapport, nous trouvons dans le tableau un coefficient d'éthérification exprimé par le chiffre 14,5. Pour nous servir de ce coefficient, il suffit de remarquer que 1 gramme d'acide sulfurique équivaut à 0gr,94 d'alcool, comme on le calcule d'après le rapport des équivalents

$$(SO^3, HO = 49) : (C^4H^6O^2 = 46).$$

Il faut donc prendre les 14,5 centièmes du poids 0,94, ce qui donne 0gr,13 pour le poids de l'alcool combiné aux acides dans les éthers. En définitive, 100 grammes de liqueur renferment donc 9 grammes d'alcool libre et 0gr,13 d'alcool combiné. Ce sont là des chiffres précis.

Au lieu de recourir au tableau ci-dessus, on peut se borner à la formule empirique suivante qui en résume les résultats :

$$(1) \qquad y = 1,17A + 2,8$$

A représente ici le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool et les poids réunis de l'alcool et de l'eau; (A répond aux chiffres de la deuxième colonne du tableau);

y représente le coefficient d'éthérification actuelle, c'est-à-dire le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool actuellement combiné sous forme d'éther et celui de l'alcool équivalent à l'acide libre; (y répond aux chiffres de la quatrième colonne du tableau).

Cette formule est applicable tant que les liqueurs ne renferment pas plus de 20 à 25 pour 100 (en poids) d'alcool. Or y étant connu, il est facile de calculer, comme ci-dessus, le poids absolu de l'alcool combiné. La formule montre que, dans un vin contenant 10 centièmes d'alcool

et conservé depuis plusieurs années, la quantité des acides éthérifiés est le septième de celle des acides libres; dans un vin contenant 20 pour 100 d'alcool, la proportion est du quart, etc.

Appliquons cette formule à un exemple réel.

Soit le vin de Formichon (Beaujolais) 1858. Ce vin est assez vieux pour que la formation des éthers puisse être regardée comme à peu près terminée. Il est donc permis d'appliquer les formules relatives à l'état d'équilibre. Dans ce vin, le rapport en poids de l'alcool à l'eau a été trouvé celui de 11 à 89. On a dès lors :

$$A = \frac{11}{89+11} \times 100 = 11,$$

$$y = 1,17 \times 11 + 2,8 = 15,7 \text{ (coefficient d'éthérification)}.$$

Pour appliquer ce coefficient il faut connaître le titre acide.

Or, le titre acide du vin de Formichon a été trouvé équivalent, pour 100 grammes du vin, à 0,483 d'acide sulfurique (SO^3,HO), c'est-à-dire à 0,45 d'alcool ordinaire ($C^4H^6O^2$).

L'alcool combiné sera donc égal à

$$\frac{0,45 \times 15,7}{100} = 0^{gr},071$$

pour 100 grammes de vin, ou pour 1 litre (1), à $0^{gr},71$. L'acide combiné à ce poids d'alcool et neutralisé par lui équivaut à $0^{gr},076$ de SO^3,HO par 100 grammes de vin, ou à $0^{gr},76$ d'acide sulfurique par litre. Le rapport entre l'acide neutralisé dans les combinaisons éthérées et l'acide libre actuellement est donc celui de

$$76 : 483 = \frac{16}{100} \text{ environ.}$$

(1) En identifiant le litre de vin avec le kilogramme, ce qui est permis dans des approximations de ce genre.

Tel est le résultat du calcul, fondé sur les lois générales de l'éthérification. Je l'ai contrôlé par une expérience directe.

A cet effet, j'ai d'abord constaté que 50 centimètres cubes du vin ci-dessus exigent pour être saturés $32^{cc},5$ d'eau de baryte normale ; puis j'ai introduit dans un matras, dont le col était étranglé à l'avance, 50 centimètres cubes du même vin et 50 centimètres cubes d'eau de baryte ; j'ai lavé le co avec un peu d'eau distillée; j'ai scellé le vase et je l'ai chauffé à 100 degrés pendant deux jours. Au bout de ce temps j'ai trouvé que la quantité totale de baryte neutralisée s'élevait à $38^{cc},6$. Il y avait donc eu $6^{cc},1$ de baryte neutralisée, par suite de la réaction opérée à 100 degrés.

Cette réaction est due principalement à la destruction des éthers, bien que le vin renferme divers autres principes altérables par les alcalis, à la température de 100 degrés. Mais la proportion de ces derniers, dans un vin qui ne contient plus de sucre (1), est assez faible pour qu'il soit permis d'attribuer à la décomposition des éthers la plus grande partie de la saturation.

En fait, nous trouvons entre l'acide libre et l'acide combiné le rapport 31 : 325, c'est-à-dire 19 : 100. Or c'est le rapport 16 : 100 qui était indiqué par la formule. C'est un contrôle aussi approché qu'on peut l'espérer dans des liqueurs et dans des expériences de cette nature.

§ III. — *État futur d'une liqueur dans laquelle aucune réaction n'a eu lieu.*

Je viens d'exposer comment on peut calculer l'état actuel d'une liqueur parvenue à l'état d'équilibre ; j'ai insisté sur ce calcul qui représente des phénomènes réalisables dans l'étude des liqueurs vineuses ; je vais maintenant

(1) Si au contraire le vin renfermait du sucre inaltéré, la méthode cesserait d'être applicable, en raison de la destruction du sucre par l'alcali et de la saturation résultante.

examiner le cas limite opposé à celui-là, c'est-à-dire un liquide dans lequel les acides et les alcools n'ont encore exercé aucune réaction. Disons tout d'abord que ce cas est purement idéal, puisque dans une liqueur fermentée l'alcool prend naissance, et par conséquent réagit successivement. Mais il est nécessaire de définir cet état initial théorique, pour arriver à l'intelligence complète des phénomènes.

Admettons connues les trois données suivantes : poids de l'eau, poids de l'alcool, poids équivalent des acides.

Le tableau ci-dessous, déduit de mes expériences et qui n'est au fond que le précédent transformé, indique quel équilibre se produira à la longue dans un système de cette nature. La première partie renferme en deux colonnes les proportions d'eau et d'alcool, rapportées à une somme égale à 100; la deuxième partie indique la proportion d'alcool destinée à entrer en combinaison, proportion qui dépend du poids de l'acide total contenu dans la liqueur.

TABLEAU II. — *Éthérification dans une liqueur dans laquelle aucune réaction ne s'est exercée.*

COMPOSITION DE LA LIQUEUR. Alcool + eau = 100.		ÉQUILIBRE D'ÉTHÉRIFICATION.	
Eau.	Alcool.	Alcool équivalent à l'acide total actuellement libre dans la liqueur = 100.	Poids proportionnel de l'alcool qui doit se combiner aux acides pour former des éthers
95	5	100	8,0
90	10	100	12,5
85	15	100	17,0
80	20	100	21,1

A ce tableau on peut substituer la formule :

$$z = 0,9B + 3,5, \quad (2)$$

dans laquelle B exprime le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool et la somme des poids de l'eau et de l'alcool;

z exprime le rapport (multiplié par 100) entre le poids de l'alcool destiné à entrer en combinaison et le poids de l'alcool équivalent à l'acide total contenu dans la liqueur. D'après cette formule, dans un vin contenant 10 centièmes d'alcool, la quantité des acides qui s'éthérifieront à la longue est le huitième de la quantité totale; dans un vin à 20 pour 100 d'alcool, la proportion est environ du cinquième, etc.

Les tableaux I et II représentent deux limites entre lesquelles se trouve compris l'état de toutes les liqueurs vineuses et autres, dans lesquelles la réaction des acides sur les alcools a commencé à s'accomplir, sans être encore terminée.

Ces états intermédiaires ne peuvent guère être définis à l'avance avec une précision absolue, parce que leur succession dépend de causes trop nombreuses, trop compliquées, enfin trop peu connues dans leurs effets. Cependant, en se fondant sur mes expériences, on peut établir dès à présent, d'une part, quelle serait la marche générale des phénomènes de l'éthérification, s'ils étaient dégagés de toute influence perturbatrice, et, d'autre part, quel serait l'effet de chaque action perturbatrice, si elle agissait isolément : le phénomène naturel doit être la résultante de ces diverses actions, tant régulières que perturbatrices, composées les unes avec les autres. C'est à ce point de vue que nous allons nous placer maintenant.

DEUXIÈME PARTIE.

COMMENT LES ÉTHERS SE FORMENT DANS LES VINS ET LIQUEURS FERMENTÉES.

La succession des phénomènes d'éthérification dans les liqueurs fermentées dépend d'abord de la composition

initiale des liqueurs, à partir du moment où la fermentation est terminée ; elle est modifiée ensuite par les changements divers, étrangers à la réaction normale des acides sur les alcools, que ces liqueurs peuvent éprouver dans le cours de leur conservation.

§ I. — *Effets qui résultent de la composition initiale.*

Examinons quels effets dérivent de la composition initiale, et supposons, pour mieux analyser ces effets, que la liqueur renferme tout d'abord les proportions d'acide et d'eau qu'elle contiendra plus tard, lorsque la fermentation sera terminée.

Les acides se combineront lentement avec les alcools, en tendant peu à peu vers la limite définie précédemment.

La marche graduelle de cette combinaison est facile à apprécier. En effet, l'expérience prouve que, dans une liqueur diluée, la vitesse de la combinaison devient, au bout d'un certain temps, et demeure ensuite comparable à ce qu'elle serait dans un système formé uniquement d'acide et d'alcool (1). Or, l'état consécutif ainsi connu est le seul dont nous ayons réellement à nous préoccuper, puisque au début la composition de la liqueur varie sans cesse, tant que la fermentation n'est pas terminée.

Rappelons, pour préciser les idées, qu'en opérant à la température ordinaire, sur l'alcool et sur l'acide acétique, à équivalents égaux, les deux tiers de la quantité d'éther possible sont formés au bout de cinq à six mois, les cinq sixièmes au bout d'un an (2). Deux années n'ont pas suffi pour épuiser la réaction ; cependant elle est alors bien près de son terme, les quinze seizièmes de la quantité d'éther possible se trouvant réalisés.

Avec les acides polybasiques, tels que ceux qui dominent

(1) Recueil cité plus haut, t. LXVI, p. 102, 103, 104.

(2) Même recueil, t. LXVI, p. 23.

dans le vin (acides succinique, malique, tartrique), la combinaison est un peu plus rapide (1).

Ajoutons enfin que la chaleur accélère la formation des éthers; le froid la ralentit (2); mais la limite demeure toujours la même (3).

Ces indications peuvent donner une idée, sinon des phénomènes qui se passent précisément et qui dépendent de la composition individuelle de chaque liqueur, mais au moins de la marche générale de l'éthérification. On voit que, d'après ces données, l'acidité du vin doit aller en diminuant, de telle sorte que les vins ordinaires, en deux ou trois ans, perdent de un huitième à un sixième de leur acidité, suivant leur richesse en alcool, par le seul fait de la formation des éthers. Le poids absolu de l'alcool éthérifié dans ces mêmes vins peut être regardé comme compris en général entre $0^{gr},5$ et $0^{gr},8$.

§ II. — *Influences perturbatrices en général.*

J'ai raisonné jusqu'ici en admettant que les proportions relatives d'alcool, d'acide et d'eau ne changent pas dans les liqueurs pendant tout le cours de leur conservation, ou plutôt n'éprouvent d'autre changement que celui qui résulte de la formation normale des éthers. C'est le phénomène envisagé dans toute sa simplicité, indépendamment des causes perturbatrices; il répond d'ailleurs sensiblement à l'état réel d'un vin qui, après la fermentation terminée, serait enfermé dans un vase scellé à la lampe et exempt d'oxygène et de germes mycodermiques. Dans ce vin, l'éthérification poursuivrait son cours et arriverait à l'équilibre, conformément aux indications de la théorie. Mais ce cas est étranger à la pratique. Un tel liquide, d'ailleurs,

---

(1) Même recueil, t. LXVI, p. 73.
(2) Même recueil, t. LXVI, p. 116.
(3) Même recueil, t. LXVIII, p. 234.

aurait subi, comme les autres, l'influence des causes perturbatrices initiales, dont l'action est inévitable dans le cours de la fermentation; il aurait été soustrait seulement à l'influence des causes perturbatrices consécutives. C'est l'ensemble de ces causes perturbatrices dont il faut nous occuper maintenant : nous les envisagerons exclusivement au point de vue de la formation des éthers.

En général les causes perturbatrices agissent en accroissant ou en diminuant la quantité des alcools ou celle des acides. Leur influence peut être résumée en deux mots : toutes les fois que l'alcool ou l'acide augmente, la proportion d'éther tend à augmenter, en vertu d'une réaction lente qui s'établit aussitôt; toutes les fois que l'alcool ou l'acide diminue, la quantité d'éther, soit possible, soit effective, diminue.

Entrons dans une discussion plus détaillée, afin de préciser les idées, et énumérons les influences perturbatrices qui nous ont paru les plus essentielles. Ces indications ne paraîtront peut-être pas sans intérêt, au point de vue de la conservation des vins et liqueurs fermentées. Quoique les influences perturbatrices soient en nombre illimité, puisqu'elles varient avec les conditions infiniment diverses que l'on peut introduire, je pense qu'on peut les comprendre pour la plupart dans les trois groupes suivants :

1. Influences qui tendent surtout à faire varier la proportion d'alcool;

2. Influences qui tendent surtout à faire varier la proportion d'acide;

3. Influences qui agissent directement sur les éthers eux-mêmes. Ces dernières, quoique comprises indirectement dans les deux groupes précédents, m'ont paru mériter un examen spécial.

Voici l'énumération des influences que je vais essayer de discuter :

1. *Influences qui tendent surtout à faire varier l'alcool.*

1° Développement graduel de l'alcool, par le fait de la fermentation normale;

2° Sucrage;

3° Dédoublement lent des glucosides naturels;

4° Addition d'alcool;

5° Endosmose;

6° Évaporation;

7° Oxydation;

8° Congélation.

2. *Influences qui tendent surtout à faire varier les acides.*

1° Fermentations;

2° Dédoublement des amides et des glucosides;

3° Oxydation;

4° Séparation de la crème de tartre;

5° Addition du tartrate neutre de potasse.

3. *Influences qui agissent plus spécialement sur la proportion des éthers.*

1° Fermentations spéciales, capables de déterminer la décomposition ou la production des éthers;

2° Addition d'un éther neutre ou acide.

Dans tous les cas j'envisagerai chacune des influences perturbatrices comme agissant seule et indépendamment de toutes les autres, pour en mieux analyser les effets.

§ III. — *Influences qui tendent surtout à faire varier l'alcool.*

1° Fermentation normale.

L'alcool ne préexiste pas dans la liqueur fermentée; mais il résulte de la transformation du sucre; au contraire, les acides préexistent en grande partie; l'acidité totale d'un vin, par exemple, n'éprouve pas de très-grands change-

ments par le fait de la fermentation. Pour analyser les effets d'éthérification, nous envisagerons séparément ceux qui résultent de la variation de l'alcool. Cette variation a lieu suivant deux phases bien distinctes.

Au début, une première fermentation s'établit et se termine dans l'espace de quelques jours. C'est dans cette période que la majeure partie de l'alcool prend naissance. L'alcool, mis en contact avec les acides, va donc sans cesse en augmentant jusqu'à un certain terme; pour traiter la formation des éthers avec toute rigueur, il faudrait envisager séparément les actions qui résultent des quantités d'alcool successivement ajoutées dans la liqueur. Mais cette rigueur est inutile, parce que, même en supposant au début la quantité totale de l'alcool qui existe à la fin, la proportion des éthers qui peuvent prendre naissance en quelques jours, dans une liqueur diluée, est très-faible, comme l'ont prouvé des expériences directes. A côté de ces expériences, faites à la température ordinaire, je crois utile d'en rappeler d'autres, faites à 100 degrés, et qui ont été exécutées d'une manière comparative (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 103). Elles conduisent à une conclusion semblable. En effet, quatre heures de contact à 100 degrés produisent sur un mélange d'acide acétique et d'alcool, à équivalents égaux, l'éthérification des 26 centièmes de l'acide. Il faudrait un mois pour produire le même effet à la température ordinaire. Or, si l'on ajoute audit mélange une quantité d'eau représentée par 19HO, la proportion d'acide éthérifié dans le même temps, c'est-à-dire dans l'espace de quatre heures à 100 degrés, s'abaisse de 26 centièmes à 1,4 centièmes. Ces nombres prouvent combien l'éthérification est lente au début dans une liqueur diluée. Il est donc permis d'admettre que la première phase de la fermentation est trop courte pour que les éthers puissent se former en quantité notable, à moins d'actions spécifiques encore inconnues.

Cette première phase étant terminée, l'action des acides sur les alcools s'exerce normalement pendant la période de repos consécutive, c'est-à-dire qu'elle paraît s'accélérer d'abord, jusqu'à devenir comparable à ce qu'elle serait dans un mélange d'acide et d'alcool, sans eau additionnelle (1); puis elle se ralentit, en continuant à suivre une loi analogue.

Les choses durent ainsi, jusqu'au moment où intervient, quelques mois après, la fermentation secondaire. Quand cette dernière se produit, on peut admettre, d'après les expériences citées dans le tome LXVI, que la moitié environ des éthers possibles a pris naissance : l'action éthérifiante est déjà très-ralentie.

La fermentation vient alors accroître la proportion de l'alcool, ce qui élève la limite d'éthérification : il doit en résulter une légère accélération dans la combinaison. Toutefois, ces variations ne sauraient être regardées comme très-prononcées.

Je ne parle pas ici, bien entendu, de l'affinité possible des nouveaux alcools qui peuvent prendre alors naissance et des échanges auxquels ils donnent lieu en réagissant sur les éthers déjà formés. C'est là un sujet très-difficile et sur lequel je me propose de revenir. Pour le moment je m'occupe seulement des limites d'éthérification et de la marche générale du phénomène.

En somme, les phénomènes réels de l'éthérification, tels qu'ils se produisent dans les conditions de la fermentation alcoolique, ne doivent pas différer beaucoup de ce qu'ils sont dans un mélange d'eau, d'alcool et d'acide, fait tout d'abord dans les mêmes proportions que la liqueur vineuse définitive.

2° Sucrage.

C'est ici le lieu d'indiquer quels effets résultent de l'ad-

(1) Voir les expériences citées plus haut.

dition du sucre à une liqueur en fermentation. Le sucre, on le sait, est destiné à former de l'alcool.

Si l'addition du sucre a été faite dès le début, nous rentrons dans les conditions de la fermentation normale, avec cette différence que l'éthérification s'opère dans une liqueur plus alcoolique qu'elle ne le serait sans l'addition du sucre; en revanche, la liqueur est généralement devenue moins acide.

En effet, à chaque partie de sucre contenue dans le jus du raisin, répond un vingt-cinquième à un trentième environ de son poids d'acide préexistant; tandis que chaque partie du sucre additionnel produit seulement un trois-centième de son poids d'acide, par le fait de sa fermentation. Examinons les effets correspondants. Soit une liqueur destinée à fournir par la fermentation un litre de liquide contenant 5 grammes d'acide; supposons que l'on ajoute à cette liqueur 80 grammes de sucre de canne, sans y ajouter d'eau en même temps : tout autre poids de sucre donnerait lieu aux mêmes raisonnements. Ces 80 grammes accroissent de 50 centimètres cubes le volume de la liqueur : ils produisent par leur fermentation environ 40 grammes d'alcool, représentant également 50 centimètres cubes, à peu de chose près; en même temps, $0^{gr},250$ d'acide succinique et autres prennent naissance. Au lieu de 1000 centimètres renfermant 5 grammes d'acide (liqueur primitive), nous obtenons 1050 centimètres cubes renfermant $5^{gr},25$ d'acide (liqueur fermentée) : l'acidité des deux liqueurs est, comme on voit, exactement la même. Or c'est là un cas limite que j'ai choisi à dessein. Non-seulement la plupart des liqueurs vineuses renferment plus de 5 grammes d'acide par litre, mais en outre l'addition du sucre est d'ordinaire accompagnée par une addition d'eau. Ces deux circonstances, la dernière surtout, tendent à diminuer l'acidité totale de la liqueur.

Voici maintenant quels effets résultent du sucrage, au point de vue de l'éthérification.

1° La liqueur obtenue est plus alcoolique : donc la proportion relative des acides qui s'éthérifieront sera plus considérable.

2° Au contraire, le poids absolu des éthers formés ne sera pas nécessairement accru, puisque les acides sont moins abondants : ce poids pourra même, par suite d'un effet de compensation, se trouver diminué.

3° Enfin la nature des éthers ne sera pas la même, si les acides sont différents ; mais nous ne traitons pas ce dernier point pour le moment.

Si l'addition du sucre a lieu après coup et consécutivement à la première phase de la fermentation, alors la perturbation est plus grande. Admettons que cette nouvelle quantité de sucre fermente à son tour complétement : ceci augmente en peu de temps et notablement la proportion de l'alcool, tandis que celle des acides éprouve, en général, une diminution relative, d'ailleurs beaucoup moins prononcée. De là :

1° Un déplacement brusque de la limite d'éthérification qui s'élève ;

2° Une accélération imprimée à la combinaison qui se ralentissait.

Mais bientôt l'éthérification reprend son cours normal et tend avec sa régularité ordinaire vers le nouveau terme qui lui est assigné.

3° Dédoublement des glucosides naturels.

Le jus du raisin ne renferme pas seulement des sucres libres, mais il contient aussi des sucres combinés, sous forme d'acides glucosotartrique, glucosomalique, etc. Si les sucres libres fermentent directement sous l'influence de la levûre, il n'en est pas de même des glucosides. Le sucre contenu dans ces derniers ne peut fermenter qu'à condition d'avoir éprouvé d'abord un dédoublement. Or, ce dédoublement, et c'est là un fait remarquable, se pro-

duit peu à peu dans les liqueurs vineuses, par le seul fait de la destruction des sucres et indépendamment de l'influence directe des ferments.

En effet, dans le jus du raisin, entre les sucres qui jouent le rôle d'alcools, les acides qui tendent à s'y combiner, et l'eau qui tend à dissocier de telles combinaisons, il se produit un certain équilibre; c'est en vertu de cet équilibre que les glucosides subsistent.

Mais les sucres étant détruits par la fermentation, cet équilibre est troublé : les glucosides vont se dédoubler peu à peu sous l'influence de l'eau, jusqu'à ce qu'il se soit produit un nouvel équilibre, en vertu duquel on obtiendra, d'une part, des acides et des glucoses, d'autre part une petite quantité des glucosides primitifs encore subsistants.

Les glucoses ainsi régénérés vont fermenter à leur tour, ce qui entraînera, par un effet secondaire, une nouvelle décomposition des glucosides subsistants; et ainsi de suite, jusqu'à ce que cette lente série d'actions consécutives ait amené la destruction complète des glucosides.

Cette destruction lente est sans doute l'une des causes qui maintiennent si longtemps dans le vin de petites quantités de principes sucrés, et qui prolongent si longtemps son état de fermentation alcoolique.

En ce qui touche la formation des éthers, les phénomènes qui viennent d'être décrits tendent à accroître à la fois et peu à peu la proportion des alcools et celle des acides, ce qui élève la limite d'éthérification et ce qui accélère la formation des éthers. Ces deux effets, quoique incontestables, seront d'autant moins prononcés que la proportion des glucosides primitifs sera plus faible.

4° Addition d'alcool.

Si à un vin déjà fait on ajoute de l'alcool, cette addition influe nécessairement sur la formation des éthers. Elle élève la limite d'éthérification. Par suite, la réaction recom-

mence, si elle était arrivée à son terme, ou tout au moins elle s'accélère, si elle n'était pas encore complète.

5° Endosmose.

Dans les tonneaux et dans les vases destinés à conserver le vin s'opèrent divers phénomènes d'endosmose, en vertu desquels une certaine quantité d'eau et d'alcool passe dans l'atmosphère : ce sont là des effets bien connus, et qui obligent à remplir les pièces de temps à autre. Or, cette endosmose paraît avoir pour effet de diminuer la quantité de l'eau dans une proportion plus forte que celle de l'alcool. De là une mutation dans la composition du vin, mutation qui tend à augmenter la quantité relative de l'alcool comparée à celle de l'eau. Par suite, la limite d'éthérification s'élève.

En vertu de cette réaction, la formation des éthers ne s'arrête jamais dans du vin conservé en tonneaux, parce que la composition du liquide éprouve un continuel changement.

Ce changement porte d'ailleurs, non-seulement sur le rapport entre l'eau et l'alcool, que nous envisageons surtout, mais aussi sur le rapport entre l'alcool et les acides, puisque l'alcool s'échappe aussi des tonneaux, quoique en moindre quantité relative que l'eau ; tandis que la majeure partie des acides du vin, n'étant pas volatils, n'éprouvent pas ce genre de déperdition. Ce second phénomène tend à produire un effet inverse du premier et à abaisser la limite d'éthérification ; mais son influence paraît être bien plus faible et incapable de compenser l'élévation de cette même limite produite par la cause opposée.

Enfin la déperdition des acides volatils et des éthers volatils, produite par l'endosmose qui s'opère entre leurs vapeurs et l'atmosphère, constitue une nouvelle cause d'altération, mais probablement négligeable.

6° Évaporation.

Toutes les fois que le vin est soutiré ou transvasé, il éprouve une certaine évaporation qui porte surtout sur l'alcool, et tend à diminuer celui-ci, à l'exclusion des acides et même de l'eau, beaucoup moins volatile. Ceci abaisse la limite d'éthérification.

Si l'on opère sur un vin déjà fait et où les réactions de ce genre sont terminées sensiblement, il pourra même arriver que les éthers déjà formés entrent dans une décomposition lente, parce que l'alcool ne se trouvera plus en proportion suffisante pour en assurer la stabilité.

Signalons encore l'évaporation possible des éthers et des acides volatils qui existent dans le vin, comme une autre cause perturbatrice. Ce sont là des considérations toutes pareilles à celles qui viennent d'être développées à l'occasion de l'endosmose.

7° Oxydation.

L'action de l'oxygène sur les vins est une cause perturbatrice très-importante. Sans l'examiner ici dans toute son étendue, il suffira de dire, en ce qui touche la formation des éthers, que l'oxydation peut :

1° Diminuer la quantité d'alcool, ce qui abaisse la limite;

2° Augmenter la quantité d'acide, ce qui élève la limite, sans qu'il y ait compensation exacte entre ce résultat et le précédent.

En effet si l'on remplace ainsi une petite quantité d'alcool par une quantité équivalente d'acide, dans une liqueur vineuse où l'alcool prédomine sur l'acide, la limite, c'est-à-dire la quantité d'éther possible, sera accrue. C'est ce qui résulte des faits cités dans mon Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXVIII, p. 313). Plus la liqueur est étendue, plus la variation de la limite est

considérable. Citons des nombres : soit une liqueur formée de 1 éq. acide + 3 équiv. alcool + $49 H^2O^2$, la proportion de l'acide éthérifié s'élève aux 16 centièmes d'un équivalent. Si maintenant dans cette liqueur 2 équivalents d'alcool sont remplacés par 2 équivalents d'acide, ce qui fournit le système : 3 éq. acide + 1 éq. alcool + $49 H^2O^2$, la proportion de l'acide éthérifié s'élèvera aux 24 centièmes d'un équivalent.

Les phénomènes d'oxydation, et par conséquent leur influence sur l'éthérification, ont lieu de deux manières bien distinctes, selon qu'ils résultent de l'action directe de l'air ou qu'ils sont activés par un ferment.

L'action directe de l'air ne s'exerce guère sur l'alcool lui-même, et n'apporte que des variations insignifiantes dans l'acidité, et par conséquent dans la proportion des éthers, quoiqu'elle ait une influence énorme sur le bouquet, comme on le verra dans un autre Mémoire.

Au contraire, si l'oxydation est activée sous l'influence des ferments et des mycodermes, l'alcool se change plus ou moins complétement en acide acétique. Dans cette circonstance, les éthers contenus dans la liqueur éprouveront diverses variations sur lesquelles je reviendrai plus loin : finalement ils devront tendre à se décomposer peu à peu, par l'influence de l'eau, dès qu'aura disparu l'alcool nécessaire à leur équilibre. A ces effets il faudrait peut-être ajouter encore certaines actions que les ferments exercent directement sur les éthers. Mais ces divers phénomènes sont étrangers au vin proprement dit, tant qu'il ne subit point d'altération profonde.

8° Congélation.

Les changements que la pratique de la congélation apporte à la composition du vin ne sauraient être négligés dans la formation des éthers. S'il est vrai que la congélation tend à enrichir en alcool le vin que l'on décante sur

la partie gelée; il en résultera pour ce vin une élévation de la limite de l'éthérification. Par suite, la formation des éthers reprendra, si elle était arrivée à son terme; tout au moins elle s'accélérera, si elle n'y était pas encore parvenue. C'est donc là une cause qui tend à accroître la proportion des éthers; mais pour l'apprécier, il faudrait la définir plus complétement au point de vue de la proportion de l'alcool et au point de vue de la proportion des acides.

§ IV. — *Influences qui tendent surtout à faire varier les acides.*

1° Fermentations.

Certains acides peuvent apparaître ou s'accroître, par le fait des fermentations diverses auxquelles les liqueurs vineuses sont exposées. Énumérons d'abord ces acides avant d'en examiner l'influence.

I. Commençons par la fermentation normale. On y observe :

1° L'acide succinique, signalé par MM. Schmidt et Pasteur;

2° L'acide acétique et ses homologues;

3° Enfin l'acide lactique, dont l'existence est moins certaine.

Parmi ces acides, le principal est l'acide succinique : cet acide existe dans le vin en proportion plus grande que dans une solution de sucre fermenté. Peut-être l'excédant est-il dû à une réduction des acides tartrique et malique, contenus dans le jus du raisin : on sait que ces acides diffèrent de l'acide succinique seulement par un excès d'oxygène.

Malgré l'apparition de ces nouveaux acides, il n'est pas prouvé que l'acidité du vin soit plus grande que celle du jus sucré dont il dérive : les quelques essais que j'ai faits me porteraient même à croire le contraire. Dans cette comparaison, il est bien entendu qu'il faut tenir compte de la va-

riation survenue dans le volume et dans la composition relative des liqueurs, par suite de la destruction des sucres, de l'apparition de l'alcool et de l'élimination de l'acide carbonique. C'est pourquoi, pour étudier l'éthérification dans les vins, il est nécessaire de prendre comme base des calculs, non l'acidité du jus primitif, mais celle de la liqueur vineuse produite par la fermentation normale. Il est inutile d'insister sur ce point; mais il en est un autre qui mérite attention.

Il s'agit de l'acide carbonique. On pourra s'étonner, en effet, de voir l'acide carbonique négligé dans tous les raisonnements de ce Mémoire relatifs à l'éthérification, et compté pour rien dans l'appréciation de l'acidité. J'ai cru devoir procéder ainsi pour plusieurs raisons qu'il est utile de signaler. La principale est que cet acide, à l'état de liberté, ne m'a paru offrir aucune tendance à s'éthérifier, sans doute parce qu'étant anhydre et impropre à s'unir directement à l'eau, il est également impropre à s'unir directement à l'alcool. Ce caractère l'éloigne évidemment des acides hydratés et directement éthérifiables, sur lesquels ont porté mes expériences.

J'ajouterai que l'existence de l'acide carbonique dans les vins n'est que temporaire. Si, au début, les vins sont saturés de ce gaz et en renferment environ 2 grammes par litre (1), sa proportion diminue rapidement, par suite des échanges qui ont lieu entre l'atmosphère générale et celle des vases où l'on conserve le vin. Au bout de quelques années, le poids de l'acide carbonique contenu dans un litre de vin n'est plus qu'une faible fraction du poids total des acides contenus dans ce vin. Je l'ai vu s'abaisser jusqu'à 1 décigramme par litre, au bout de cinq ans. Si donc l'acide carbonique avait pu exercer une influence au début, cette

(1) Je ne parle pas ici des vins mousseux.

influence aurait évidemment cessé d'être sensible à l'époque où le vin approche de la limite d'éthérification.

II. Divers acides peuvent apparaître, par suite de fermentations accidentelles. Tels sont les acides lactique, butyrique, propionique, valérique, etc. Indépendamment des traces de ces acides qui semblent se former dans la fermentation normale, il s'en produit parfois des quantités plus considérables, soit au début, par suite de l'altération des sucres eux-mêmes, soit plus tard, par suite de l'altération de la glycérine ou des acides tartrique et malique.

L'influence de ces acides sur l'éthérification est diverse.

S'ils se forment au début, leurs effets se confondent avec ceux des autres acides dans l'appréciation qui peut en être faite, conformément aux principes posés dans la première partie.

Plus tard, il faudra distinguer, selon que la formation des nouveaux acides donnera lieu à un accroissement ou à une diminution dans l'acidité totale.

1° L'acidité ne varie pas, ce qui pourra arriver dans la métamorphose équivalente de l'acide tartrique, $C^8H^6O^{12}$, ou de l'acide malique, $C^8H^6O^{10}$, en acide succinique, $C^8H^6O^8$, par exemple : dans ce cas, la limite d'éthérification ne sera pas déplacée. Si cette limite est déjà atteinte, aucun changement ne devra survenir par le fait de la transformation d'un acide dans l'autre; si elle n'est pas encore atteinte, le changement d'acide pourrait modifier un peu, non la limite, mais la vitesse de la combinaison. Il pourra en outre donner lieu à certains échanges équivalents : d'où résulteront la formation de nouveaux éthers et la destruction de quelques-uns de ceux qui préexistaient; mais je ne traite pas en ce moment de ce genre d'effets.

2° Il y a accroissement d'acidité totale, ce qui arrive dans le changement d'un sucre en acide lactique, ou de la glycérine en acide propionique : dans ce cas la limite d'éthérification s'élève. Par suite, la réaction recommence, si elle

était terminée : elle s'accélère, si elle ne l'était pas, le tout sans préjudice des échanges entre acides signalés ci-dessus.

3° Enfin, l'acidité totale peut diminuer, comme il semble arriver dans la transformation de l'acide lactique ou de l'acide tartrique en acide butyrique. Si l'on représente en effet ce dernier changement par la formule

$$2C^6H^6O^6 = C^8H^8O^4 + 2C^2O^4 + H^4$$

on voit que 2 équivalents d'un acide monobasique sont remplacés dans la liqueur par 1 seul équivalent d'un autre acide monobasique. Toute autre formule capable de représenter la fermentation butyrique paraît devoir conduire à la même conclusion. Dans cette circonstance, la limite d'éthérification s'abaisse. Si la réaction était terminée, une partie des éthers déjà formés sera donc décomposée. Si elle ne l'était pas encore, l'éthérification pourra ou bien se ralentir, ou bien, dans certains cas, se trouver tout d'un coup parvenue à son terme, ou bien enfin rétrograder, si la nouvelle limite est située en deçà du degré actuel d'éthérification. Tous ces effets auront lieu sans préjudice des échanges entre acides qui pourront donner lieu à la formation de nouveaux éthers.

Ce serait ici le lieu de parler de la production de l'acide acétique par fermentation et de son influence ; mais ce sujet m'a paru assez important, en raison de ses applications, pour y consacrer la troisième partie du premier Mémoire.

2° Dédoublement des glucosides et des amides.

Le dédoublement lent des glucosides contenus dans le jus du raisin accroît la proportion des acides. Mais cette influence est faible. Elle a été appréciée dans la partie relative aux variations de l'alcool (p. 347).

Les liqueurs sucrées naturelles contiennent également

des corps azotés de la nature des amides, lesquels peuvent se dédoubler peu à peu en s'hydratant (1).

1° Si ce dédoublement donne naissance à de l'ammoniaque et à un acide, les deux corps étant équivalents, il n'en résultera aucune variation dans l'acidité totale, ni, par suite, dans la limite.

2° Mais un corps azoté peut former par son hydratation un corps neutre et de l'ammoniaque : dans ce cas l'acidité de la liqueur diminue et la limite s'abaisse.

3° Un corps azoté peut encore se transformer en un corps acide et un amide neutre : dans ce cas l'acidité croît et la limite s'élève.

Je me borne à signaler ces faits et ces conséquences d'une manière générale : les corps azotés du vin et leurs métamorphoses sont trop peu connus pour qu'il soit permis d'insister. Dans tous les cas, leur proportion est assez restreinte pour n'influer que faiblement sur l'éthérification, du moins au point de vue qui nous occupe en ce moment.

3° Oxydation.

L'oxydation peut fournir des acides. L'acide acétique est le plus important ; sa production n'a guère lieu dans le vin que sous des influences de fermentation, l'oxygène de l'air ne paraissant pas apte à changer directement l'alcool en acide, si ce n'est peut-être au bout d'un temps très-long. Je me bornerai à rappeler que la transformation de l'alcool en acide acétique tend au début à accroître la quantité totale des éthers existant dans les vins. L'influence de l'acide acétique sera développée avec détails dans la troisième partie.

(1) Je raisonnerai seulement sur un corps azoté neutre, de l'ordre de l'albumine ou analogue; s'il était acide ou alcalin, les raisonnements seraient analogues, mais avec des variantes faciles à introduire.

4° Séparation spontanée de la crème de tartre.

La séparation de la crème de tartre tend à diminuer l'acidité totale des vins et par conséquent à abaisser la limite d'éthérification.

Or chacun sait que la crème de tartre dissoute dans les jus sucrés se sépare en grande partie pendant le cours de la fermentation, et même jusque dans les bouteilles où l'on conserve le vin. Cette séparation est due à plusieurs causes. Telles sont :

1° L'accroissement de l'alcool dans les liquides : cet alcool diminue la solubilité normale du bitartrate ;

2° La précipitation du bitartrate paraît continuer sous l'influence de certaines altérations du vin, dues surtout à une oxydation : d'où résulte la production d'une matière résineuse et colorée, qui forme avec la crème de tartre une laque insoluble. Cette seconde influence explique pourquoi la quantité de bitartrate de potasse contenue dans les vins vieux est toujours inférieure à celle qui correspond à la solubilité normale de ce sel dans un mélange d'eau et d'alcool équivalent.

En résumé, il y a là une cause qui tendrait, si elle agissait seule, à déterminer dans les vins, à mesure qu'ils vieillissent, la diminution de leur acidité totale, par suite l'abaissement de la limite et la décomposition d'une très-petite proportion des éthers formés tout d'abord.

5° Addition du tartrate neutre de potasse.

On sait que cette addition s'opère quelquefois dans les vins : elle a pour effet de déterminer la précipitation d'une certaine quantité de crème de tartre, c'est-à-dire d'un sel acide ; d'où résulte la diminution de l'acidité totale du vin. A ce point de vue, ses effets rentrent dans les cas précédents.

Il y a cependant quelque différence : en effet, le bitartrate qui se précipite dans le cas présent ne préexistait pas

comme ci-dessus, du moins en totalité. Pour s'en rendre compte, il suffit d'exagérer les effets, en montrant comment il serait possible à la rigueur qu'aucune portion de l'acide tartrique que ce bitartrate renferme ne préexistât dans le liquide primitif. Ce sel pourrait résulter en totalité d'une réaction des acides de la liqueur alcoolique sur le tartrate neutre de potasse. D'où résulterait le partage de la potasse entre les acides de la liqueur et l'acide tartrique, et la mise en liberté d'une certaine quantité de ce dernier, précédemment saturé dans le tartrate neutre que l'on vient d'ajouter. Une partie de l'acide ainsi engendré se précipitera sous forme de bitartrate, tandis qu'une autre partie demeurera dissoute. Ce n'est pas là d'ailleurs un cas imaginaire, car on peut l'observer en ajoutant du tartrate neutre de potasse dans une solution d'acide acétique.

Les effets que l'on démontre ainsi dans le cas extrême d'une liqueur alcoolique privée d'acide tartrique, se produisent en général, quoique d'une manière plus restreinte, dans une liqueur vineuse où préexistent, à côté de l'acide tartrique, divers acides capables d'entrer en partage de la base des sels que l'on peut ajouter dans une pareille liqueur.

En définitive, l'addition du tartrate neutre, suivie d'une précipitation de crème de tartre, produit deux effets :

1° Elle diminue l'acidité totale ;

2° Elle introduit de l'acide tartrique dans la liqueur.

Ces deux phénomènes influent sur l'éthérification, le premier en modifiant la limite, le second en changeant la nature des composés éthérés possibles dans la liqueur, puisque ces composés résultent d'un certain partage de l'alcool entre les divers acides contenus dans cette même liqueur.

§ V. — *Influences qui agissent spécialement sur la formation des éthers.*

1° Fermentations spéciales.

Certains ferments ont la propriété de dédoubler rapidement, avec le concours de l'eau, les éthers déjà formés. C'est ce qui résulte du dédoublement que les corps gras neutres, substances comparables aux éthers, éprouvent sous l'influence de diverses substances azotées, et en particulier du suc pancréatique.

J'ai prouvé que cette même action s'exerçait également à l'égard des éthers proprement dits, notamment par des expériences dans lesquelles j'ai mis en contact la pancréatine avec l'éther acétique.

Des ferments de cette nature pourraient évidemment exercer leur influence sur les liqueurs alcooliques; mais ils n'y ont pas encore été signalés.

Un problème nouveau se présente ici. En effet on doit se demander si l'action des ferments de cette espèce se borne à accélérer l'influence décomposante de l'eau sur les éthers, sans modifier les conditions de l'équilibre final; ou bien si les données de cet équilibre lui-même sont altérées, le ferment déterminant la décomposition d'une partie des éthers qui auraient subsisté sous la seule influence des affinités proprement dites. Dans le premier cas, les ferments ne pourront modifier la proportion des éthers contenus dans un vin conservé depuis plusieurs années, que s'ils déterminent une variation dans les quantités d'acide ou d'alcool. Au contraire dans le second cas, leur action peut avoir lieu, même dans un système en équilibre et sans s'exercer sur l'acide ou l'alcool. Mais les données manquent pour résoudre ces questions : c'est un ordre de faits qui reste à étudier, et dont j'ai dû signaler la possibilité.

Les mêmes remarques s'appliquent aux ferments qui seraient capables de déterminer au contraire la combi-

naison plus rapide des acides avec les alcools, c'est-à-dire d'accélérer la formation des éthers.

2° Addition d'un éther déjà formé à une liqueur vineuse.

Il s'agit ici d'une pratique qui a été proposée et peut-être même mise en œuvre à diverses reprises pour améliorer le bouquet des vins. Mais ses effets sont plus compliqués qu'on ne l'a cru généralement. En effet, il ne suffit pas d'ajouter un éther à un vin pour que cet éther y subsiste. On peut même dire qu'il n'en sera ainsi que dans des cas extrêmement exceptionnels. Pour apprécier les phénomènes qui se produiront, il faut tenir compte de la limite d'éthérification et des partages opérés entre les divers acides.

Deux cas peuvent se présenter ici, suivant la proportion de l'éther ajouté.

1° Cette proportion est telle, que le poids de l'alcool contenu dans cet éther additionnel, réuni à celui de l'alcool combiné dans les éthers déjà formés au sein de la liqueur, dépasse la limite d'éthérification. Dans ce cas, l'éther ajouté éprouvera un certain dédoublement lent, en vertu duquel il fixera de l'eau : une portion de son acide et de son alcool sera mise en liberté, jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli.

Une autre partie de l'acide contenu dans cet éther pourra encore être mise en liberté, par suite de la réaction lente que les acides du vin exerceront sur l'éther ajouté : d'où résulte le partage de l'alcool éthérifié entre ces divers acides.

Ces actions seront plus ou moins rapides, selon qu'il s'agira des éthers formés par les acides polybasiques, tels que l'éther malique ou l'acide éthylmalique, etc., ou des éthers formés par les acides monobasiques, tels que les éthers acétique, butyrique, etc.

2° La proportion de l'éther ajouté, réunie à celle des

éthers préexistants, est égale ou inférieure à la limite d'éthérification. Dans ce cas, la quantité d'alcool combiné ne changera pas, ou tendra à s'accroître, suivant que la limite sera ou non atteinte. Mais on observera encore la seconde action signalée tout à l'heure, c'est-à-dire le partage graduel de l'alcool éthérifié entre les divers acides du vin.

En général, une certaine portion de l'acide contenu dans le nouvel éther sera donc mise en liberté.

Les mêmes effets de partage lent se produiront si l'on ajoute au vin des éthers formés par des alcools autres que l'alcool ordinaire : seulement dans ce cas, ils seront encore plus compliqués, parce qu'il y aura échange, non-seulement entre les acides du vin et ceux de l'éther additionnel, mais aussi entre l'alcool du vin et l'alcool de ce même éther additionnel. Ces échanges sont réglés par les conditions de masse relative, comme je l'ai établi il y a dix ans, dans mes *Recherches sur la synthèse des corps gras neutres*, et dans mes *Recherches sur les éthers*, en présentant divers exemples de ces déplacements réciproques, soit entre deux alcools, soit entre deux acides, dans leurs combinaisons éthérées.

Il résulte de ces phénomènes généraux que le goût communiqué au vin dans les premiers moments, par suite de l'addition d'un composé éthéré, peut ne représenter en rien le goût définitif que ce vin prendra sous l'influence d'une conservation prolongée. L'addition de l'éther butyrique ou valérique, par exemple, ne tardera pas à communiquer au vin une saveur propre d'acide butyrique ou valérique étendu; celle des éthers amyliques accroîtra la proportion d'alcool amylique contenue normalement dans les vins, etc. Les mêmes remarques s'appliquent à ces mélanges artificiels d'alcool aqueux et d'éthers divers, connus sous le nom d'*essence de poires*, d'*essence d'ananas*, etc. On pourrait également en faire l'application à l'existence et à la stabilité des combinaisons éthérées dans les tissus et dans les

liquides des êtres organisés. Ce sont là des effets très importants à connaître, mais dont la plupart étaient difficiles à prévoir, avant les recherches relatives à la limite d'éthérification et aux conditions nécessaires de l'équilibre qui la détermine.

En résumé, et sans revenir sur l'influence de l'eau qui règle la limite d'éthérification, entre les acides et les alcools, tant libres que combinés, que les liqueurs renferment, et ceux que l'on y introduit, à l'état libre ou sous forme d'éthers, il s'opère, d'une manière nécessaire, des déplacements et des partages comparables à ceux qui ont lieu entre les acides et les bases dans les mélanges salins : seulement les échanges salins sont instantanés ou à peu près, dans les systèmes liquides, tandis que les échanges éthérés exigent des mois et des années pour s'accomplir à la température ordinaire.

§ VI. — *De l'état définitif d'éthérification dans les liqueurs vineuses.*

Telles sont les principales actions perturbatrices venues à ma connaissance, parmi celles qui peuvent agir sur les liqueurs vineuses, et influer sur la formation des éthers qui y sont contenus. Ces actions sont nombreuses et compliquées, comme on pouvait s'y attendre en étudiant un produit naturel, dont la connaissance parfaite exigerait le concours de la chimie tout entière, dans ce qu'elle a de plus précis et de plus délicat.

On est conduit maintenant à se demander s'il existe pour les vins un état définitif d'éthérification, tel que la nature et la proportion des éthers qui y sont contenus n'éprouvent désormais aucune variation?

A cette question la réponse est facile : un tel état ne pourrait se produire que dans un vin conservé dans des vases scellés à la lampe, à l'abri de l'oxygène et des ferments. Mais dans les conditions normales de la conserva-

tion de ce liquide, il survient sans cesse de certaines variations dans les proportions d'eau, d'acide et d'alcool, et ces variations s'opèrent à la longue suivant des limites extrêmement étendues. A mesure qu'elles se développent, la limite d'éthérification se déplace, et la proportion des éthers varie peu à peu, aussi bien que leur nature même.

Cependant je dois me hâter d'ajouter que, quelle que soit l'étendue de ces variations, l'état présent d'une liqueur vineuse, c'est-à-dire la quantité d'alcool éthérifié qu'elle renferme, peut en général être déterminé avec une précision suffisante, pourvu que le vin ait été conservé depuis plusieurs années et qu'il n'éprouve pas de variation brusque dans sa composition.

En effet, au bout de quelques années, l'affinité des acides pour les alcools est sensiblement satisfaite : tout l'alcool éthérifiable, ou à peu près, est entré en combinaison. A partir de ce moment, si les variations de composition s'opèrent très-lentement, les variations dans l'éthérification auront lieu parallèlement, de telle sorte qu'à un moment quelconque le système se trouvera, soit en équilibre, soit dans un état très-voisin de l'équilibre. La proportion des éthers contenus dans la liqueur pourra donc, dans tous les cas, être calculée approximativement, d'après les proportions de l'eau, de l'alcool et des acides libres, actuellement existants dans cette même liqueur. On voit dès lors comment les principes généraux que j'ai posés dans la première partie de ce Mémoire sont presque toujours applicables aux liqueurs vineuses, pourvu qu'on prenne ces liqueurs, soit au moment où la première fermentation vient de s'accomplir, et où la réaction des acides sur les alcools est à peine commencée, soit au bout de quelques années de conservation, alors que l'équilibre entre les acides et les alcools peut être regardée comme actuellement établi.

TROISIÈME PARTIE.

SUR LA PROPORTION DES ÉTHERS CONTENUS DANS LES EAUX-DE-VIE ET DANS LES VINAIGRES.

En étudiant l'éthérification dans les liqueurs vineuses, on est conduit naturellement à traiter cette même question dans les liqueurs qui en dérivent, je veux parler des eaux-de-vie et des vinaigres : les premières formées par une distillation qui concentre l'alcool, les seconds par une oxydation qui le détruit.

Commençons par les eaux-de-vie.

§ I. — *Des eaux-de-vie.*

On sait que l'eau-de-vie se prépare en distillant le vin (ou une autre liqueur fermentée) et recueillant les premiers produits volatils, de façon à obtenir un liquide renfermant de 40 à 60 centièmes d'alcool (en poids). Ce liquide peut être ensuite conservé pendant un temps pour ainsi dire indéfini, contrairement à ce qui arrive aux vins de nos climats dont la durée est limitée.

Examinons d'abord quels effets résultent de la distillation. Les produits distillés renferment :

1° De l'eau et 2° de l'alcool, dans les proportions indiquées ci-dessus. Des traces variables d'alcool amylique et autres s'y trouvent également.

3° Une partie des acides volatils du vin (acétique, butyrique, etc., et peut-être succinique). Comme ces acides ne sont contenus dans le vin qu'à l'état de traces, et qu'ils sont d'ailleurs moins volatils que l'eau, et retenus avec une certaine énergie par la portion de ce liquide qui demeure dans le résidu non distillé, il en résulte que l'eau-de-vie ne saurait contenir que des quantités extrêmement faibles des acides qui proviennent du vin. A ces acides viennent s'ajouter de faibles proportions d'acides empyreumatiques, engendrés durant la distillation.

4° Les éthers les plus volatils du vin, tels que les éthers acétique, formique (?), etc., dont la proportion est toujours très-faible dans le vin. L'action de la chaleur durant la distillation est de trop courte durée pour altérer notablement les éthers volatils.

5° Divers principes volatils distincts des éthers, et provenant du vin, tels que huiles essentielles, aldéhydes, etc.; d'autres produits empyreumatiques, qui prennent naissance dans le cours de la distillation; enfin certaines matières empruntées aux tonneaux où l'on conserve l'eau-de-vie. Je ne m'occuperai pas des principes de cette cinquième catégorie, non que je méconnaisse l'importance, mais parce qu'ils n'ont guère d'influence sur l'éthérification.

Venons maintenant, pour définir complétement les phénomènes, aux produits qui restent dans l'alambic. Ce sont :

1° La majeure partie de l'eau contenue dans le vin.

2° Une petite quantité de l'alcool ordinaire, et de plus une partie des alcools amylique, butylique, etc.; enfin la glycérine.

3° Les acides fixes du vin, tels que les acides succinique, malique, tartrique, etc., et la majeure partie des acides volatils, tels que l'acide acétique. Ce dernier fait résulte d'expériences directes que j'ai faites sur la distillation de solutions très-étendues d'acide acétique.

4° Les acides éthérés et les éthers neutres peu volatils. Les premiers paraissent d'ailleurs se décomposer fort vite sous l'influence de l'excès d'eau accumulée dans l'alambic. Mais les éthers neutres sont plus stables.

Les éthers fixes ou peu volatils que l'on observe dans ce genre de distillation ne préexistent point d'ailleurs d'une manière nécessaire dans le vin. En effet, entre les éthers qui préexistent et les alcools amylique et autres peu volatils demeurés en contact avec eux doivent s'opérer, sous l'influence de la chaleur et dans le cours des distillations, certaines décompositions qui introduisent dans le résidu

fixe des éthers amyliques et autres, de nouvelle formation. Les acides fixes peuvent donner lieu à des réactions du même genre. J'ai cru devoir insister sur ces effets dont on n'a guère tenu compte jusqu'à présent.

Attachons-nous aux produits distillés : ce sont les seuls dont nous ayons à nous occuper dans l'étude des eaux-de-vie. Au point de vue de l'équilibre d'éthérification, nous n'avons à envisager que quatre données, savoir : l'eau, l'alcool, l'acidité totale et les éthers; les autres substances peuvent être négligées, malgré l'influence incontestable que certaines d'entre elles exercent sur le bouquet. Mais, pour pouvoir dire ce qui adviendra des éthers provenant du vin, il faut d'abord définir l'équilibre d'éthérification tel qu'il se produira dans une eau-de-vie déterminée, au bout de quelques années.

L'équilibre d'éthérification est réglé par les rapports qui existent entre l'eau et l'alcool d'une part, et de l'autre entre l'alcool et le poids équivalent total des acides, tant libres que combinés. Nous pouvons préciser cet équilibre dans chaque cas particulier, en nous fondant sur les expériences d'éthérification relatées dans les Mémoires qui ont été cités au début de ce travail. On peut même donner à cet égard quelques indications spéciales aux eaux-de-vie. En effet, il s'agit ici de liqueurs renfermant seulement des traces d'acide. Or l'expérience prouve que, toutes les fois que les acides sont en proportion très-faible, la quantité de ces acides qui s'éthérifie est une fraction à peu près constante de la quantité totale et dépend seulement du rapport entre l'alcool et l'eau. Elle est d'ailleurs, comme tous les nombres relatifs à l'équilibre d'éthérification, indépendante de la température.

Soit, par exemple un liquide formé de

60 parties d'alcool (en poids),
40 parties d'eau,

et contenant seulement des traces d'acide : la portion d'acide qui s'éthérifie à la longue s'élève aux deux tiers de l'acide total.

Dans un liquide formé de

50 parties d'alcool,
50 parties d'eau,

la portion d'acide éthérifiable s'élève à 56 pour 100 de l'acide total.

Dans un liquide formé de

40 parties d'alcool,
60 parties d'eau,

la portion d'acide éthérifiable s'élève à 45 pour 100 de l'acide total.

Ce sont là des exemples particuliers, déduits des courbes empiriques qui ont été données dans la quatrième partie de mes *Recherches sur les affinités*. Ils suffisent à la rigueur, car ils comprennent entre leurs limites les compositions diverses que les eaux-de-vie peuvent présenter. Mais on peut préciser davantage, en s'appuyant sur les formules et sur les données qui sont exposées dans les *Recherches* précédemment citées, à la page 323 et surtout à la page 335 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII). Sans remonter ici à l'origine de ces formules, qui répondent à des résultats d'expérience, il suffira de dire que la page 335 renferme, pour un certain nombre de mélanges d'eau et d'alcool, la série des valeurs limites vers lesquelles tend le rapport entre l'acide éthérifié et l'acide total, lorsque le poids de ce dernier décroît indéfiniment. Voici cette série :

Nature du mélange.		Rapport limite.
Eau........	0	1,00
Alcool......	100	

Nature du mélange.		Rapport limite.
Eau	25	0,80
Alcool	75	
Eau	50	0,56
Alcool	50	
Eau	75	0,28 (1)
Alcool	25	
Eau	90	0,13
Alcool	10	
Eau	95	0,08
Alcool	5	
Eau	100	0,00
Alcool	0	

On peut tirer de là une courbe, en prenant la proportion centésimale d'alcool pour abscisse x, et la valeur du rapport limite (multipliée par 100) pour ordonnée y. Cette courbe est assez régulière : elle rencontre les axes coordonnés à l'origine et passe par le point ($y = 100$, $x = 100$); dans l'intervalle, elle s'écarte fort peu de la ligne droite qui joint ces deux points. En d'autres termes : *si, dans un mélange quelconque d'alcool ordinaire et d'eau, on introduit une très-petite quantité d'acide, la proportion de cet acide qui s'éthérifie diffère peu de la proportion centésimale de l'alcool dans le mélange.*

Pour nous borner aux mélanges d'alcool et d'eau parmi lesquels les eaux-de-vie sont comprises, on obtiendra avec une approximation suffisante la proportion d'acide éthérifiable en ajoutant un dixième à la proportion de l'alcool dans le mélange. Soit x la quantité d'alcool en centièmes, soit y celle de l'acide éthérifiable (rapporté à l'acide total) : on aura donc la relation très-simple, applicable aux eaux-

(1) Le nombre 26 indiqué dans la page 335 est trop faible.

de-vie :

$$y = \frac{11}{10} x. \tag{3}$$

Ces nombres et ces formules suffisent pour définir la proportion des éthers qui subsistent dans une eau-de-vie conservée depuis quelques années. En effet, cette proportion est connue, dès que l'on a déterminé le titre alcoolique et l'acidité totale d'une eau-de-vie, c'est-à-dire deux données faciles à préciser.

Citons quelques exemples. Soit une eau-de-vie contenant 60 pour 100 d'alcool en poids :

$$y = 66 = \text{acide combiné};$$

donc

$$34 = \text{acide libre};$$

donc la quantité d'acide combiné sera sensiblement double de la quantité d'acide libre.

Dans une eau-de-vie à 50 pour 100, l'acide combiné surpasse d'un quart l'acide libre. Car

$$y = \text{acide combiné} = 55; \quad \text{acide libre} = 45.$$

Dans une eau-de-vie contenant 45 pour 100 d'alcool en poids, la quantité d'acide libre est à peu près égale à la quantité d'acide éthérifié.

Tel est l'état définitif des systèmes : les conditions ordinaires de la conservation des eaux-de-vie ne doivent pas le modifier beaucoup.

Appliquons les notions qui viennent d'être développées à l'étude d'une eau-de-vie récemment distillée. Trois cas peuvent se présenter :

1° La proportion entre les éthers et les acides libres est celle qui vient d'être indiquée. Dans ce cas, l'eau-de-vie n'éprouvera aucun changement, du moins en ce qui touche l'éthérification.

2° Les acides prédominent. Dans ce cas, la formation des éthers s'opérera jusqu'à la limite.

3° Au contraire, les éthers dominent. Dans ce cas, une partie des éthers se décomposera peu à peu, de façon à ramener le système à son état régulier d'équilibre.

Si l'on voulait apprécier par une expérience rapide ces effets qui exigent plusieurs années pour s'accomplir à la température ordinaire, on pourrait les effectuer en maintenant l'eau-de-vie à 100 degrés pendant 150 à 200 heures, dans des vases scellés à la lampe. On déterminerait ensuite le titre acide du liquide.

On voit par les développements précédents que l'addition d'un éther neutre tout formé à une eau-de-vie, dans l'intention de lui communiquer du bouquet, donne lieu à des effets plus compliqués qu'on ne le croit en général. En effet :

1° Cet éther, pour peu qu'il soit ajouté en proportion excédant la limite d'éthérification, ne tardera pas à se décomposer, de façon à y revenir, avec mise en liberté d'une partie de l'acide et de l'alcool qu'il renferme : la saveur et l'odeur de cet acide et de cet alcool viendront modifier celles du produit, tel qu'il résultait d'abord de l'addition primitive du composé éthéré.

2° Entre l'alcool et l'acide qui ont concouru à former cet éther, et ceux qui préexistent dans la liqueur, s'opéreront des échanges lents, qui tendront également à mettre peu à peu en liberté une portion de l'acide et de l'alcool combinés dans l'éther additionnel.

En général l'addition d'un éther neutre à une eau-de-vie entraînera des changements consécutifs très-lents, tout à fait distincts des effets produits par le mélange initial.

L'équilibre d'éthérification des eaux-de-vie étant ainsi défini, on peut rechercher quelle est à ce point de vue l'influence des conditions de conservation. Elle est plus simple pour les eaux-de-vie que pour les vins, parce que les eaux-

de-vie sont à l'abri de ces fermentations spéciales qui jouent tant de rôles dans l'histoire des vins. En ce qui touche les eaux-de-vie, je ne vois que trois ordres de phénomènes capables d'influer sur la proportion des éthers contenus dans ces liquides. Ce sont :

1° La réaction des substances cédées au liquide par les tonneaux de bois, surtout si elles sont de nature acide.

2° L'endosmose, qui peut modifier le rapport entre l'eau et l'alcool.

3° L'oxydation par l'air, qui peut s'exercer soit sur les substances empyreumatiques, soit peut-être aussi, quoique bien lentement, sur l'alcool lui-même.

Dans tous les cas, tout se résume dans l'influence qui résulte soit d'une variation dans le rapport entre l'alcool et l'eau, soit d'un accroissement d'acidité : l'effet de ces conditions est donc facile à prévoir d'après les développements précédents.

Terminons en faisant observer que les influences perturbatrices s'exercent en général assez lentement sur les eaux-de-vie pour que les liqueurs, conservées depuis un certain temps, puissent être à chaque instant envisagées, sans erreur sensible, comme étant en équilibre actuel d'éthérification.

§ II. — *Des vinaigres de vin et analogues.*

Les vinaigres de vin se fabriquent en oxydant l'alcool sous l'influence de certains ferments. Pendant le cours de cette fabrication, une grande partie de l'alcool se transforme en acide acétique, une autre portion s'oxyde complétement. En général il subsiste dans le vinaigre de petites quantités d'éthers : ces éthers peuvent d'ailleurs préexister dans le vin, ou bien se développer au moment de l'oxydation, sous l'influence de l'acide acétique naissant, ou bien enfin se former plus tard sous l'influence du même acide libre et par le fait normal d'une conservation prolongée.

Ils concourent éminemment au bouquet des vinaigres, quoiqu'ils n'en soient pas la seule origine ; mais je ne m'occuperai pas des principes différents des éthers.

Pour nous rendre compte des phénomènes d'éthérification dans les vinaigres, nous allons examiner ce que deviennent les éthers dans une série de liquides renfermant à la fois de l'alcool et de l'acide acétique en diverses proportions : nous commencerons par les liquides où l'alcool prédomine et se trouve en présence d'une faible quantité d'acide ; nous examinerons ensuite les liquides où la proportion de l'acide est comparable à celle de l'alcool, et nous terminerons par les liquides où l'alcool ne se trouve plus qu'à l'état de traces.

La formation, la conservation ou la destruction des éthers dans chacun de ces liquides, c'est-à-dire aux époques successives de la métamorphose de l'alcool en acide acétique, ne peut être comprise que si l'on connaît l'équilibre d'éthérification correspondant à leur composition. En effet, c'est vers cet équilibre que la liqueur tendrait, si les quantités d'eau, d'acide et d'alcool n'éprouvaient plus de changements nouveaux pendant le cours de la formation des éthers. Nous allons donc étudier trois états définis caractéristiques, comprenant dans leurs limites les divers cas qui peuvent se présenter :

1° Au début, la quantité d'alcool transformée en acide acétique est très-faible : cette première transformation tend à accroître la quantité totale des éthers. Citons des nombres.

Soit une liqueur formée de 900 grammes d'eau, 100 grammes d'alcool et 5 grammes d'acide acétique (ou d'un acide équivalent à 5 grammes d'acide acétique) (1) : la quantité d'alcool qui s'éthérifiera à la longue dans cette liqueur abandonnée à elle-même, peut être calculée d'après

(1) J'ai pris ces nombres pour fixer les idées ; mais je dois faire observer que les vins destinés à être acidifiés sont en général plus pauvres en alcool.

la formule (2), laquelle règle l'éthérification dans les liqueurs alcooliques étendues, et telles, que la proportion d'acide ne soit pas trop considérable :

$$z = 0,9B + 3,5.$$

Je rappellerai que B exprime le rapport, multiplié par 100, entre le poids de l'alcool et les poids réunis de l'eau et de l'alcool; z représente le coefficient d'éthérification, c'est-à-dire le rapport, multiplié par 100, entre l'alcool qui doit s'éthérifier et l'alcool équivalent à l'acide total. Dans le cas ci-dessus,

$$B = \frac{100}{900 + 100} \times 100 = 10; \quad z = 12,5,$$

le poids de l'alcool équivalent à 5 grammes d'acide acétique est égal à

$$\frac{5 \times 46}{60} = 3^{gr},8;$$

le poids de l'alcool éthérifiable est égal à

$$\frac{3^{gr},8 \times 1,25}{100} = 0^{gr},48.$$

Ce nombre exprime, soit la quantité d'alcool actuellement éthérifié s'il s'agit d'une liqueur conservée depuis plusieurs années, soit la quantité qui tend à s'éthérifier si l'équilibre n'est pas encore réalisé.

Supposons maintenant que dans cette liqueur 5 grammes d'alcool soient oxydés : ces 5 grammes pourront être changés complétement en acide acétique ; ou bien une portion seulement se changera en acide acétique, une autre portion devenant acide carbonique, ou disparaissant de toute autre manière. Ce dernier cas paraît être le plus ordinaire dans la fabrication du vinaigre.

Admettons d'abord, pour plus de simplicité, que les 5 grammes d'alcool soient entièrement changés en acide

acétique. Ce changement donnera lieu à $6^{gr},4$ d'acide et $2^{gr},0$ d'eau. On aura donc une nouvelle liqueur renfermant :

Eau	902^{gr}
Alcool	95^{gr}
Acide total évalué comme acide acétique	$11^{gr},4$

L'alcool équivalent à l'acide libre pèse $8^{gr},75$.

Si cette liqueur était abandonnée à elle-même, la transformation de l'alcool en acide se trouvant arrêtée par quelque circonstance, la quantité d'alcool qui s'éthérifierait à la longue (1) serait égale à $\frac{8^{gr},75 \times 12,1}{100} = 1^{gr},06$.

Si cet alcool était uniquement combiné avec l'acide acétique, sous forme d'éther acétique, le poids de cet éther serait $0^{gr},91$, dans la liqueur primitive, et $2^{gr},03$, dans la liqueur transformée. On voit que le poids de l'alcool éthérifié, et par conséquent celui des éthers, tend à augmenter, par suite du changement d'une petite quantité d'alcool en acide.

Si donc la liqueur primitive était parvenue à l'équilibre, la formation des éthers recommencera, dès qu'il se produira de l'acide acétique; si elle n'était pas encore en équilibre, la formation des éthers continuera, mais en devenant plus rapide, parce qu'elle est plus éloignée du terme nouveau qui lui est assigné. Ces divers effets sont dus à ce que la transformation d'une petite quantité d'alcool en acide acétique ne change que faiblement le rapport entre l'alcool et l'eau de la liqueur primitive ; tandis qu'elle modifie énormément le rapport entre l'acide et l'alcool, et, par suite, la quantité de l'alcool éthérifiable, laquelle est proportionnelle à ce dernier rapport. Il résulte de cette remarque que

(1)

$$B = \frac{95 \times 100}{997} = 9,5,$$

$$\varepsilon = 12,1.$$

la déperdition d'une petite quantité d'alcool volatilisé, ou changé en acide carbonique, ne modifie pas les développements précédents, au moins dans leur signification générale. Dans tous les cas, le premier effet de l'acétification tend à accroître la proportion de l'éther acétique, et plus généralement la proportion totale des éthers.

2° Supposons toujours la même liqueur, et, dans cette liqueur, la moitié de l'alcool transformée en acide acétique, la composition de la liqueur deviendra la suivante :

Eau.	920gr
Alcool.	50
Acide total évalué comme acide acétique. . .	70

Ici l'alcool et l'acide sont à peu de chose près à équivalents égaux.

Pour définir les actions qui tendent à se produire, cherchons quelle proportion d'éther se formerait à la longue dans un pareil mélange, s'il était abandonné à lui-même, sans que la transformation de l'alcool en acide pût être poussée plus avant. Ici la formule (2) est encore applicable, d'après les expériences consignées dans le tableau LXXVIII de mes *Recherches sur la formation des éthers* (p. 333). Elle indique (1) que la quantité d'alcool éthérifiable est égale à $\frac{53^{gr},7 \times 8,65}{100} = 4^{gr},6$.

Le poids de l'acide acétique qui se combinerait, si cet acide était seul, serait égal à $6^{gr},0$; chiffre qui ne doit pas être éloigné de la réalité, puisque cet acide forme au moins les 85 centièmes de l'acidité totale. Dès lors le poids de l'éther acétique différera peu de $8^{gr},8$.

Ces nombres montrent comment le poids des éthers pos-

---

(1)

$$B = \frac{50 \times 100}{970} = 5,15,$$
$$\varepsilon = 8,65.$$

sibles s'accroît avec celui de l'acide. En effet, dans les commencements, à mesure que la proportion d'alcool diminue, par suite de sa conversion en acide acétique, la proportion de cet alcool susceptible de s'éthérifier augmente continuellement.

Elle s'élève, dans les exemples cités, de $0^{gr},48$ à $4^{gr},6$; tandis que l'alcool diminue de 100 à 50 grammes; l'acide acétique, au contraire, montant de 5 à 70 grammes.

Il résulte de là que la formation des éthers, et spécialement celle de l'éther acétique, doit recommencer très-activement durant la première période de l'acétification, si l'on opère sur une liqueur vineuse arrivée à l'équilibre. Dans tous les cas, cette formation doit s'accélérer, et cela d'autant plus sûrement que la température s'élève pendant l'oxydation.

Cette conclusion est conforme à l'observation : en effet, dans la fabrication du vinaigre, on observe une forte odeur éthérée que l'on a souvent attribuée à la présence de l'aldéhyde, mais qui me paraît due également à l'éther acétique.

Dans l'exemple qui vient d'être développé, j'ai supposé que la totalité de l'alcool disparu a été changée en acide acétique : pour plus d'exactitude, il faudrait tenir compte des pertes produites par la volatilisation ou par la combustion complète de l'alcool. Si l'opération est bien conduite, je ne crois pas que ces pertes puissent dépasser le quart ou le cinquième de l'alcool. Dans ces conditions, les conclusions précédentes subsistent. Supposons, en effet, une perte égale au quart de l'alcool disparu, la composition de la liqueur, à l'époque où il ne subsiste plus que la moitié de l'alcool, sera la suivante :

Eau............	915
Alcool..........	50
Acide acétique....	55

La formule (2) indique que le poids de l'alcool éthérifiable est égal à 3^{gr},46, au lieu de 0^{gr},48, qui correspondait à la liqueur primitive, avant toute altération. Il y aura donc ici, comme tout à l'heure, tendance à la formation plus active d'une nouvelle proportion d'éther acétique.

Cet accroissement, cependant, ne peut pas être indéfini, puisque l'alcool finit par être oxydé presque entièrement, par le fait de l'acétification. Or, il découle des principes relatifs à la formation des éthers que si le vinaigre était complétement dépouillé d'alcool, tous les éthers ne tarderaient pas à disparaître, en raison de l'action décomposante de l'eau, ainsi que le genre de parfum qu'ils peuvent communiquer.

Il résulte de là que, durant le cours de l'acétification, la limite relative aux éthers et la tendance à la formation de ces composés s'accroîtront pendant une première période, pour s'abaisser ensuite. L'effet maximum aura lieu au voisinage du point où la moitié de l'alcool a disparu, d'après des calculs qu'il serait trop long de donner ici.

A partir de ce moment, de nouveaux effets se développent. Si la quantité d'éther possible est complétement formée, elle tendra à diminuer en se décomposant. Si elle n'existe pas encore, l'éthérification se ralentira, pour s'arrêter plus tard, au moment où la composition de la liqueur, devenue toujours plus pauvre en alcool et plus riche en acide, correspondra à une limite d'éthérification égale à la quantité d'éther actuellement présente dans le vinaigre. Au-dessous de ce terme, la décomposition des éthers commence. Elle continue peu à peu, tant que l'alcool diminue. Elle deviendrait complète à la longue, si la totalité de l'alcool était détruite.

3° Mais ce terme extrême ne doit être que rarement atteint; en général il subsiste dans le vinaigre de petites quantités d'alcool et, par conséquent, d'éthers. La théorie indique que ces éthers sont formés surtout par l'éther acé-

tique, parce que la masse de cet acide prédomine. Cette prévision est confirmée par la distillation des vinaigres de vin. En effet ces vinaigres fournissent dans les premiers produits distillés une petite quantité d'éther acétique, comme on l'a observé depuis longtemps. C'est la quantité des éthers ainsi subsistants qu'il s'agit maintenant d'évaluer.

Je vais montrer que la proportion des éthers contenus dans un vinaigre conservé depuis un temps suffisant, peut être regardée comme proportionnelle à la petite quantité d'alcool qui subsiste dans la liqueur.

Soit en effet une liqueur formée de a parties d'alcool, de A parties d'acide et de B parties d'eau, l'eau, c'est-à-dire B, étant supposée en très-grand excès par rapport à l'acide A, et ce dernier lui-même en excès notable par rapport à l'alcool a. J'ai prouvé dans mon *Mémoire sur les affinités*, que, dans une liqueur diluée, le poids de l'acide éthérifiable est proportionnel au poids de l'acide total, c'est-à-dire exprimé par la fraction KA. Le coefficient de proportionnalité, K, dépend du rapport entre le poids de l'alcool et les poids réunis de l'eau et de l'alcool, autrement dit du rapport $\frac{a}{B+a}$.

Or si l'on trace graphiquement les valeurs successives de K trouvées par expérience, on reconnaît que ce coefficient varie à peu près proportionnellement au rapport $\frac{a}{B+a}$. Dans des liqueurs très-diluées, on peut donc poser, sans erreur bien sensible

$$K = K' \frac{a}{B+a}.$$

Si maintenant on remarque que la proportion d'alcool est très-faible par rapport à celle de l'eau, cette fraction peut être remplacée par la suivante :

$$K = K' \frac{a}{B}.$$

La quantité d'acide éthérifiable sera donc exprimée en définitive par la fraction

$$K'a\frac{A}{B},$$

c'est-à-dire que dans les liqueurs très-étendues qui ont été définies ci-dessus, le poids de l'acide éthérifiable est à peu près proportionnel au poids de l'alcool, multiplié par le rapport entre l'acide et l'eau. Dans de telles liqueurs, *le poids de la combinaison sera proportionnel au produit des masses actives qui tendent à s'unir, et en raison inverse de la masse antagoniste qui tend à les désunir.*

Si l'on compare diverses liqueurs, telles que les vinaigres où l'eau forme au moins les $\frac{9}{10}$ de la masse totale et est à peu près constante, on pourra négliger les variations de B et écrire simplement que *la quantité d'acide éthérifiable est proportionnelle au produit de la quantité d'acide par la quantité d'alcool :*

$$(4) \qquad y = MaA.$$

Cette dernière formule aurait pu être trouvée par un raisonnement plus direct, mais fondé sur des hypothèses plus éloignées des expériences. En effet, j'ai établi que, dans une liqueur diluée, le poids de l'acide éthérifiable est proportionnel au poids de l'acide total $= KA$. Admettons de même que dans ces liqueurs le poids de l'alcool éthérifiable soit proportionnel au poids de l'alcool total $= K'a$; la comparaison de ces deux équations nous conduit immédiatement à la formule (4). En effet le poids de l'acide éthérifié doit être égal à celui de l'alcool éthérifié, à un facteur constant près, qui est le rapport des équivalents ; on a donc

$$KA = K'a,$$

donc K est proportionnel à a; donc la fraction d'acide éthérifiable $= MaA$.

Telle est la loi qui détermine les quantités d'éther susceptibles de se former à la longue dans un vinaigre ou dans une liqueur analogue, au sein de laquelle l'alcool et l'acide n'éprouvent plus de variation. Si l'on admet $M = 1,5$, ce qui est sensiblement vrai, d'après les données des expériences, il en résulte que le poids y de l'acide acétique éthérifiable contenu dans un litre de vinaigre, renfermant a parties d'alcool et A parties d'acide, est donné par la formule suivante

$$(5) \qquad y = \frac{1,5 a A}{1000},$$

le poids z de l'alcool éthérifiable

$$(6) \qquad z = \frac{1,1 a A}{1000},$$

enfin le poids u de l'éther acétique

$$(7) \qquad u = -\frac{2,1 a A}{1000}.$$

S'il s'agissait d'un autre acide ou d'un autre alcool, ces nombres changeraient de valeur; mais la loi resterait la même. Cette remarque est essentielle, car elle rappelle que les considérations et les formules ci-dessus, la formule (4) en particulier, sont applicables à beaucoup d'autres cas que celui des vinaigres de vin. Tel serait, par exemple, un vinaigre de bois renfermant des traces d'alcool méthylique; tel encore un jus végétal ou un extrait fortement acide et dans lequel un commencement de fermentation aurait développé des traces d'alcool; telle aussi une émulsion renfermant un corps gras déjà en partie acidifié, etc., etc.

Venons aux applications numériques.

Soit un vinaigre contenant par litre 100 grammes d'acide acétique, ce qui est un chiffre très-élevé, et 10 grammes d'alcool; supposons ce vinaigre conservé depuis un temps assez long pour être parvenu à l'équilibre d'éthérification :

le poids de l'acide éthérifié contenu dans 1 litre de la liqueur

$$y = \frac{1,5 \times 10 \times 100}{1000} = 1^{gr},5.$$

Le poids de l'alcool éthérifié sera égal à

$$1,5 \times \frac{46}{60} = 1^{gr},1,$$

enfin le poids de l'éther acétique égalera $2^{gr},1$ par litre.

Supposons maintenant un vinaigre contenant 100 grammes d'acide et 1 gramme seulement d'alcool par litre : le poids de l'alcool éthérifiable sera égal à $0^{gr},11$ et celui de l'éther acétique qui se formera à la longue sera de $0^{gr},21$. En général, dans un vinaigre qui renferme dix centièmes d'acide, un neuvième de l'alcool sera éthérifié et le poids de l'éther acétique sera égal au cinquième environ du poids de l'alcool.

Soit enfin un vinaigre contenant six centièmes d'acide, ce qui est un cas plus ordinaire : un quinzième de l'alcool devra s'éthérifier à la longue, et il se produira une quantité d'éther acétique égale au huitième environ du poids de l'alcool. Pour 1 gramme d'alcool par litre, on aura donc 0,12 d'éther acétique.

Ces nombres expliquent la persistance dans les vinaigres de vin d'une odeur éthérée, étrangère aux vinaigres de bois, et la présence de petites quantités d'éther acétique parmi les produits de la distillation des premiers vinaigres. Si faible que soit la quantité d'alcool échappée à l'oxydation, et malgré l'énorme excès d'eau contenu dans les liqueurs, une proportion d'éther acétique comparable à celle de l'alcool prend constamment naissance.

C'est ici le lieu de faire observer que si le vin contenait certains éthers capables de résister à l'acétification, ces éthers ne tarderaient pas à être modifiés par les réactions générales d'éthérification, et cela de deux manières : 1° si la

proportion de ces éthers est supérieure à celle qui répond à la limite déduite de la quantité d'alcool qui subsiste, ces éthers tendront en définitive à se décomposer peu à peu; 2° dans tous les cas, les acides combinés à l'alcool dans ces mêmes éthers s'échangeront partiellement avec l'acide acétique qui devient prédominant dans le liquide, de telle façon que l'éther acétique finira toujours par l'emporter sur tous les autres.

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE CUIVRE EN PRÉSENCE DE L'AIR;

Par MM. BERTHELOT et L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

En parcourant les notes des expériences communes, si malheureusement interrompues par la mort prématurée de mon collaborateur, j'y rencontre deux faits qui me paraissent mériter d'être signalés aux chimistes; le premier est relatif à l'oxydation du cuivre sous l'influence simultanée de l'air et de l'ammoniaque; le second, à l'action du cyanogène sur l'aldéhyde.

Commençons par le premier. Voici comment nous avons été conduits à l'examiner.

Dans un grand nombre de réactions chimiques, la substance active se partage entre deux autres corps qui se combinent avec elle simultanément; souvent même il arrive que cette substance se combine à la fois avec deux corps qui seraient l'un ou l'autre, ou tous deux pris individuellement, sans action sur elle. Nous nous étions proposé de chercher quelle loi préside à ce partage : s'il existe, par exemple, une relation régulière, soit constante, soit variable d'une manière continue, soit variable par sauts brusques, entre les équivalents des deux corps qui réagissent simultanément. C'est là un problème de statique chi-

mique très-général et qui mérite un examen approfondi. Malheureusement je n'ai pas l'espérance prochaine de pouvoir reprendre sur ce point les expériences inachevées; c'est ce qui me décide à publier le fait suivant, le seul que nous ayons constaté avec la précision convenable.

On sait que si l'on arrose d'ammoniaque la tournure de cuivre, elle absorbe l'oxygène de l'air et forme de l'oxyde de cuivre. En même temps une partie de l'ammoniaque s'oxyde et se transforme en acide nitreux. Tout le monde a présents à l'esprit les travaux de M. Peligot sur cette matière.

Nous avons cherché quel rapport existe entre la quantité de l'oxyde de cuivre et celle de l'acide nitreux qui prennent naissance. Dans les divers essais que nous avons faits, en opérant avec l'ammoniaque concentrée, nous avons trouvé que ce rapport peut être regardé comme constant. La proportion d'oxygène qui se fixe sur le cuivre est précisément double de celle qui se fixe sur l'ammoniaque :

$$O^6 + AzH^3 = AzO^3 + 3HO,$$
$$O^{12} + 12Cu = 12CuO.$$

Ces proportions ont été vérifiées très-exactement par l'analyse.

ACTION DU CYANOGÈNE SUR L'ALDÉHYDE;

Par MM. BERTHELOT et L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

On sait que M. Liebig a observé (1) qu'une solution aqueuse de cyanogène, additionnée d'aldéhyde, se transforme régulièrement en oxamide : la métamorphose résulte

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIII, p. 246 (1860).

d'une simple addition d'eau aux éléments du cyanogène :

$$\underbrace{C^4Az^2}_{\text{Cyanogène.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}}$$

En répétant cette expérience, dans des vues qu'il est inutile de signaler ici, et dans une condition un peu différente, nous avons obtenu un autre résultat. Nous avons fait passer du cyanogène à travers de l'aldéhyde brut, obtenu par la condensation directe des produits les plus volatils de l'action de l'alcool sur le bichromate de potasse et l'acide sulfurique. Il s'est produit bientôt un abondant précipité blanc et pulvérulent, tout semblable à l'oxamide. Mais sa composition était bien différente, car cette matière a donné à l'analyse les nombres suivants :

C.......	36,3
H......	5,1
Az......	26,4
O.......	32,2

La seule formule qui s'accorde avec ces nombres est la suivante :

$$C^{12}H^{10}Az^4O^8,$$

laquelle exige

C.......	35,7
H.......	5,0
Az......	27,7
O.......	31,6

Cette formule représente les éléments du cyanogène, réunis à ceux de l'aldéhyde et de l'eau :

$$2C^4Az^2 + C^4H^4O^2 + 3H^2O^2 = C^{12}H^{10}Az^4O^8.$$

Quant à la constitution de ce composé, il est vraisemblable qu'elle répond à une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide,

$$C^4H^4O^2 + 2C^4H^4Az^2O^4 - H^2O^2,$$

comparable aux combinaisons que l'aldéhyde forme, soit

avec les alcools (acétal, etc.) :

$$C^4H^4O^2 + 2C^4H^6O^2 - H^2O^2,$$

soit avec les acides :

$$C^4H^4O^2 + 2C^4H^4O^4 - H^2O^2.$$

SUR LA DISTILLATION DES LIQUIDES MÉLANGÉS;

PAR M. BERTHELOT (1).

Ayant été conduit à faire des expériences sur la distillation des liquides mélangés, je suis arrivé à quelques résultats qui me paraissent mériter l'attention des chimistes. Voici les faits.

J'ai choisi des liquides neutres, d'une pureté éprouvée, de densités très-inégales et dont les points d'ébullition différaient de 20 à 30 degrés; je les ai mélangés deux à deux, en proportions telles, que le liquide le moins volatil était le moins abondant, et je les ai soumis à une distillation fractionnée.

J'ai opéré :

1° Sur des mélanges d'alcool et d'eau ;

2° Sur des mélanges d'alcool et de sulfure de carbone ;

3° Sur des mélanges d'eau et d'acide acétique.

1° Commençons par les mélanges d'alcool et d'eau.

Premier mélange : alcool 92, *eau* 8 (en poids).

Point d'ébullition de l'alcool...........	78°
Point d'ébullition de l'eau.............	100
Différence.......	22°

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LVII, p. 430 (1863).

Produits.	Poids.	Densité à 20°.
Mélange initial........	100	0,814
Premier produit.......	2,8	0,811
Deuxième produit......	15,2	0,814
Troisième produit.....	65,7	0,814
Quatrième produit.....	7,4	0,818
Résidu..............	1,5	0,821

Ces résultats, concordants avec ceux de Saussure, de Sömmering, de Joss et de Soubeiran, montrent qu'une distillation simple n'opère pas de séparation sensible dans un mélange de 92 parties d'alcool et de 8 parties d'eau. Pendant la distillation d'un pareil mélange, opérée sous la pression et dans les conditions ordinaires, la portion qui se vaporise à chaque instant renferme les deux corps mélangés dans le même rapport que la partie liquide, ce qui rend toute séparation impossible. Les parties successives offrent dans leur composition et dans leur densité de vapeur la même constance de propriétés qui caractérise une substance définie : s'il s'agissait de 2 alcools homologues, tels que les alcools amylique et caproylique, dont la composition ne diffère que de 2 centièmes sur le carbone et de 1 millième sur l'hydrogène, l'analyse indiquerait une composition identique à celle du corps le plus abondant.

2° Mélanges d'alcool et de sulfure de carbone.

Les deux corps doivent être rigoureusement anhydres, afin d'écarter toute complication due à l'intervention d'un troisième liquide. Cette condition est aisée à remplir pour le sulfure de carbone. Pour l'alcool elle est plus difficile. J'y suis parvenu en distillant une solution alcoolique de baryte très-concentrée, conformément au procédé que j'ai donné ailleurs dans ce Recueil (1), pour obtenir l'alcool absolu : il faut recueillir le produit dans un récipient séché à l'avance et spécialement.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV, p. 394; 1862.

Second mélange : sulfure de carbone 92; *alcool* 8.

Point d'ébullition du sulfure de carbone...	48°
Alcool..............................	78
Différence......	30°

Produits.	Poids.	Densité à 20°.	Proportion de sulfure de carbone (en poids).
Mélange initial.....	100	1,200	92
Premier produit....	8,0	1,194	91 (calculée).
Produit principal...	»	1,195	91
Résidu...........	4,5	1,257	99

Ces nombres mettent en lumière un fait très-remarquable. L'alcool, c'est-à-dire le liquide le moins volatil, a passé avec les premiers produits distillés; tandis que le sulfure de carbone, c'est-à-dire le liquide le plus volatil, est demeuré à peu près pur à la fin de l'opération : résultat contraire aux idées que se font la plupart des chimistes sur la séparation par distillation des liquides mélangés.

Avant d'en indiquer l'explication, je crois devoir remarquer que si l'alcool était mélangé au sulfure dans une proportion inférieure à 8 centièmes, il est évident qu'il passerait également, et plus rapidement encore, dans les produits les plus volatils. Au contraire, s'il est en proportion convenable, l'alcool se concentrera dans les produits les moins volatils, conformément aux idées reçues.

Voici d'ailleurs une expérience qui le démontre.

Troisième mélange : sulfure de carbone 88,6; *alcool* 11,4.

Produits.	Poids.	Densité à 23°.	Proportion de sulfure de carbone.
Mélange initial.....	100	1,172	88,6
Premier produit..	3,8	1,184	90,0 (calculée).
Produit principal.	»	1,189	90,5
Résidu.........	3,8	0,958	45,0 (calculée et trouvée).

Si l'on compare ces résultats aux précédents, on est conduit à admettre qu'il existe nécessairement un mélange d'alcool et de sulfure de carbone tel, que l'alcool se trouve dans la proportion vaporisée en même proportion que dans la partie restée dans la cornue : ce mélange se comportera à la façon d'une substance homogène, inséparable par une distillation opérée sous la pression atmosphérique.

L'expérience prouve que l'on obtient un semblable mélange avec 91 parties de sulfure de carbone et 9 parties d'alcool (en poids). Ce mélange bout entre 43 et 44 degrés et se maintient à cette température depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation.

Quatrième mélange : sulfure de carbone 90,9; *alcool* 9,1.

Produits.	Poids.	Densité à 23°.	Proportion de sulfure de carbone.
Mélange initial....	100	1,189	90,9
Premier produit...	6,3	1,189	90,9
Produit principal...	»	1,189	90,9
Résidu..........	5,4	1,177	89,4

Voici maintenant l'explication de ces phénomènes, fondée sur des notions essentiellement physiques. Si l'on fait bouillir sous une certaine pression un mélange de deux liquides, ils se vaporisent tous deux à la fois, suivant des rapports de poids déterminés par le produit des densités des vapeurs multipliées par leurs tensions actuelles dans les conditions de l'expérience. Soit, par exemple, le sulfure de carbone et l'alcool; supposons d'abord, pour ne pas compliquer l'explication, que ces deux liquides n'exercent aucune action réciproque et conservent leurs densités de vapeurs théoriques; leurs tensions réunies feraient équilibre à la pression atmosphérique à la température de 40 degrés environ, ces tensions étant, à cette température,

d'après M. Regnault :

Pour le sulfure de carbone...........	61,8
Pour l'alcool.........................	13,4
	75,2

Les poids des deux liquides qui se vaporiseraient seraient entre eux comme les produits de ces tensions par les densités de vapeurs 76 et 46, c'est-à-dire comme 7,7:1. La composition de la partie distillée serait donc la suivante : 88,5 sulfure et 11,5 alcool.

En d'autres termes, étant donné un mélange de 88,5 de sulfure et de 11,5 d'alcool, si les deux liquides n'exerçaient aucune action réciproque, ce mélange, soumis à la distillation sous la pression ordinaire, n'éprouverait aucune séparation, la composition de la partie vaporisée étant la même que celle de la partie liquide. Si la proportion de l'alcool était inférieure à 11,5, tout l'alcool serait entraîné dans les premiers produits qui devraient offrir la composition précédente, et il resterait à la fin du sulfure de carbone pur. Si au contraire l'alcool s'élevait à plus de 11,5, tout le sulfure distillerait d'abord, mélangé avec 11,5 d'alcool; puis l'alcool pur distillerait à la fin.

Les choses ne se passent pas tout à fait ainsi, parce que les deux liquides exercent l'un sur l'autre une action réciproque, attestée par leur action dissolvante mutuelle et par la diminution de la tension totale de leurs vapeurs (expériences de M. Regnault, de M. Magnus et de M. Alluard). Cette influence tend à diminuer la tension individuelle de chacun des deux liquides, suivant une loi inconnue, mais qui dépend de la composition du mélange et qui paraît atténuer dans la plus forte proportion la tension du liquide le moins abondant : de là résulte l'élévation progressive et continue du point d'ébullition d'un mélange, toutes les fois que la proportion du liquide le moins volatil tend à devenir prépondérante. De là aussi l'exis-

tence d'une certaine quantité du liquide le moins abondant dans tous les produits obtenus.

Cependant les expériences ci-dessus montrent que les phénomènes conservent, dans le cas du sulfure de carbone et de l'alcool, la même signification générale que s'il n'y avait pas d'action réciproque. La proportion de l'alcool dans le mélange inséparable par distillation sous la pression ordinaire est égale à 9 centièmes, d'après l'expérience, chiffre qui ne s'écarte guère de la proportion 11,5 calculée en négligeant l'action réciproque.

En résumé, deux liquides neutres, dont le point d'ébullition diffère de 20 à 30 degrés, étant mélangés en proportion telle, que le moins volatil s'élève à 8 ou 10 centièmes, il arrivera fréquemment, sinon toujours, qu'ils ne pourront pas être séparés l'un de l'autre par distillation sous la pression ordinaire. Dans les cas ci-dessus, il existe, au voisinage de ces proportions, un mélange tel, que la composition de la partie vaporisée est la même que celle de la partie liquide, et *ce mélange se comporte comme une substance homogène.*

Quelles que soient les proportions du système primitif, le mélange inséparable tendra le plus souvent à se produire par le fait de la distillation. On l'isolera de plus en plus dans les distillations consécutives, de façon à obtenir une substance de plus en plus homogène en apparence : on ne réussira pas à la scinder, si ce n'est en opérant sous des pressions plus faibles et très-différentes. Encore, si la pression demeure constante dans la suite de ces nouvelles distillations, on tendra de nouveau vers un mélange à proportions constantes, différentes à la vérité des premières.

Pour qu'il en fût autrement, il serait nécessaire que la tension du liquide le moins volatil dans la vapeur mélangée qui se produit, comparée à celle qu'il posséderait s'il existait seul, fût constamment diminuée dans une proportion plus considérable que la tension du liquide le plus volatil,

et que cela arrivât, quelles que fussent les proportions relatives des deux liquides. S'il en était ainsi, il est évident que le liquide le moins volatil diminuerait sans cesse dans la partie vaporisée et se concentrerait continuellement dans la partie non volatilisée, par la suite des distillations. Mais c'est là évidemment une condition toute particulière et exceptionnelle.

Cependant j'ai cru devoir en chercher des exemples, et j'en ai observé un que je crois utile de citer, parce qu'il fournit une nouvelle preuve de l'extrême difficulté avec laquelle s'opère la séparation complète des liquides mélangés et soumis à une série de distillations fractionnées. Il s'agit des mélanges d'eau et d'acide acétique :

I.	Eau	9,990
	Acide acétique	0,010

On opère sur un litre, on distille et on recueille 10 centimètres cubes. Ces 10 centimètres cubes renferment

Eau	9,993
Acide	0,007

L'acide tend donc à se concentrer dans le résidu, au lieu de prédominer dans les premiers produits volatils, comme il arriverait à l'alcool dans un mélange d'alcool et de sulfure de carbone.

Mais on voit en même temps que l'eau qui distille en premier lieu est presque aussi impure que le liquide primitif, malgré la différence qui existe entre le point d'ébullition de l'eau et celui de l'acide acétique.

II.	Eau	99^{gr}
	Acide	1^{gr}

On opère sur 100^{cc} et on recueille 5 centimètres cubes. Chaque centimètre cube renferme $0^{gr},007$ au lieu de 0,010. Mêmes remarques.

III. Eau.. .... 95^{gr}
Acide .... 5^{gr} 1^{cc} titre 57 div. de baryte.

....

Premier produit distillé (2^{cc}) 1^{cc} titre 34 div.

....

Produit principal (86^{cc}) 1^{cc} titre 50 div.

....

Résidu (4^{cc}) 1^{cc} titre 137 div.

Ces nombres montrent que la séparation commence à s'opérer dans le sens de la volatilité relative ; mais ils prouvent en même temps combien elle est lente, et jusqu'à quel point il est difficile de séparer ainsi un mélange d'eau et d'acide acétique ; en effet, étant donnée une liqueur qui contient 1 vingtième de cet acide, le produit principal de la distillation en renferme 1 dix-huitième ; le résidu de la distillation, poussée jusqu'aux 96 centièmes, ne renferme pas encore plus de 1 huitième d'acide acétique.

Cependant la séparation opérée par cette voie finirait par s'accomplir, car les expériences de M. Roscoë ont prouvé que l'on pouvait isoler l'acide acétique pur dans des mélanges d'eau et d'acide acétique où cet acide se trouve en proportion considérable. Mais avec un mélange renfermant 5 centièmes d'acide, il serait facile d'établir, en se fondant sur les faits ci-dessus, que l'on n'obtiendrait peut-être pas 1 cent-millième d'acide pur, par la méthode des distillations fractionnées.

Quoi qu'il en soit, ces faits, réunis aux expériences de M. Roscoë, prouvent que les mélanges d'acide acétique et d'eau ne donnent lieu à aucun mélange inséparable, contrairement aux opinions répandues sur l'existence d'un hydrate défini et volatil à point fixe.

Mais une telle séparation n'est possible que dans des cas exceptionnels. Le cas normal est celui du mélange inséparable : il s'applique spécialement aux liquides neutres tels que les mélanges d'alcool et d'eau, d'alcool et de sulfure de

carbone, etc. Étant donnés des alcools, des carbures, ou d'autres corps homologues, on doit être continuellement en garde contre l'existence des mélanges inséparables. En effet, étant mélangés deux corps qui diffèrent seulement par 15 ou 20 degrés dans leurs points d'ébullition, les considérations tirées de la tension des vapeurs en général, et des densités de vapeur peu différentes de deux corps homologues, indiquent que le produit homogène et en apparence constant de la distillation, renfermera le plus souvent 10 ou 15 centièmes du liquide le moins volatil. Sans insister sur ces chiffres, que je donne seulement pour fixer les idées, il me suffira d'avoir rappelé par les expériences précédentes l'attention des chimistes sur les phénomènes qui se passent dans toute séparation opérée par distillation.

ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR LE SOUFRE,

PAR M. BERTHELOT.

D'après une observation récente de M. Geitner, élève de M. Wöhler, l'acide sulfureux, en solution aqueuse, chauffé à 200 degrés, se décompose en soufre et acide sulfurique.

En répétant cette expérience, qui réussit même entre 160 et 180 degrés [64 heures de réaction (1)], j'ai eu l'idée d'examiner la nature du soufre produit. Traité par le sulfure de carbone, ce soufre se sépare en deux parties : un noyau soluble et cristallisable, et une enveloppe insoluble, dont le poids est beaucoup plus faible que celui du noyau.

La formation du soufre insoluble dans cette circonstance mérite quelque attention, car il s'est formé sous l'influence

(1) La décomposition d'une solution renfermant 20 volumes d'acide sulfureux n'est pas complète dans ces conditions.

d'un refroidissement très-lent, qui a duré de 160 degrés jusqu'à la température ordinaire. Or, dans ces conditions, le soufre insoluble se transforme complétement en soufre cristallisable. Il faut donc que quelqu'un des produits, eau, acide sulfureux, acide sulfurique, qui se trouvaient en contact avec lui, ait agi pour en déterminer la conservation.

C'est l'acide sulfureux qui a cette propriété, d'après les expériences suivantes.

I. Une solution aqueuse d'acide sulfureux a été chauffée entre 110 et 115 degrés avec du soufre octaédrique pendant quelques heures. On a obtenu un globule fondu. Après refroidissement, l'enveloppe du globule était formée par du soufre insoluble, le noyau par du soufre cristallisable.

II. Le soufre octaédrique, chauffé avec l'eau pure, dans les mêmes conditions, est demeuré complétement soluble dans le sulfure de carbone.

III. Une solution aqueuse d'acide sulfureux, chauffée seule dans les mêmes conditions, n'éprouve aucun changement.

IV. Du soufre insoluble extrait de la fleur de soufre, et chauffé avec de l'eau entre 110 et 115 degrés, dans les mêmes conditions, fond et se change complétement en soufre cristallisable.

V. Le même soufre insoluble, chauffé entre 110 et 115 degrés, dans les mêmes conditions, avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, fond et fournit un globule exactement pareil à celui du soufre octaédrique soumis aux mêmes influences : l'enveloppe est formée par une pellicule insoluble, le noyau par du soufre cristallisable.

VI. Le soufre octaédrique, maintenu en fusion entre 115 et 120 degrés, sous une couche d'acide sulfurique concentré, pendant un quart d'heure, demeure complétement cristallisable.

Il résulte de ces faits que l'acide sulfureux possède une

action spécifique pour changer le soufre cristallisable en soufre insoluble.

Cette action est d'autant plus remarquable que le soufre cristallisable, fondu, puis refroidi brusquement, ne saurait donner naissance au soufre insoluble, à moins d'avoir été chauffé au-dessus de 150 à 160 degrés, comme je l'ai établi par mes anciennes expériences (1). Il y a là un terme fixe, au-dessous duquel on n'obtient pas par la trempe la moindre trace de soufre insoluble. D'où j'ai conclu que la transformation moléculaire du soufre n'était pas due à la trempe, c'est-à-dire au refroidissement brusque, mais à des influences antérieures à ce refroidissement et qui en sont indépendantes. Le refroidissement brusque ne fait autre chose qu'assurer la permanence d'un état spécial, produit avant ce refroidissement et sous l'influence de la chaleur.

L'acide sulfureux, au contraire, exerce une influence toute particulière, puisqu'il détermine la formation d'un état moléculaire nouveau, dès la température de la fusion du soufre. Il partage cette propriété avec l'acide nitrique, comme je l'ai montré ailleurs. Mais l'action de l'acide sulfureux est plus simple, parce qu'elle n'est accompagnée d'aucune oxydation ou autre phénomène accessoire.

J'ajouterai que la formation du soufre insoluble, soit sous l'influence de l'acide sulfureux, soit sous celle de l'acide nitrique, paraît exiger la fusion préalable du soufre. En effet, le soufre octaédrique, soit chauffé à 100 degrés pendant plusieurs heures, avec une solution aqueuse d'acide sulfureux, soit maintenu à froid pendant plusieurs mois, en contact avec la même solution, n'éprouve aucune transformation. Il y a plus : le soufre insoluble (de la fleur de soufre), maintenu à 100 degrés, au contact d'une solution aqueuse d'acide sulfureux, se change peu à peu en soufre

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIX, p. 477 et 481; 1857.

cristallisable ; seulement la transformation est un peu plus lente qu'au contact de l'eau pure.

J'ai cherché à augmenter l'action de l'acide sulfureux en employant ce corps, soit à l'état de gaz, soit à l'état de liquide anhydre. Le gaz, entre 115 et 120 degrés, produit à peu près le même effet que sa solution aqueuse. Il en est de même de l'acide sulfureux anhydre et liquide, à la même température, avec cette circonstance secondaire que l'acide sulfureux liquéfié dissout à chaud une petite quantité de soufre, qui s'en sépare en cristaux prismatiques pendant le refroidissement.

Tous ces faits concourent à prouver que la transformation s'opère seulement au *contact* de l'acide sulfureux : ce contact transforme la surface, sans agir sur le noyau central.

La structure vésiculaire de la fleur de soufre, c'est-à-dire d'une variété de soufre qui s'est solidifiée précisément dans une atmosphère d'acide sulfureux, me paraît s'expliquer, en partie par la vitesse de refroidissement, en partie par la même cause qui agit dans les expériences ci-dessus. On sait en effet que la vésicule est formée par du soufre insoluble et son contenu par du soufre cristallisable.

Terminons par un dernier rapprochement. Toutes les fois que le soufre prend l'état solide, dans une réaction chimique ou autrement, en présence de l'acide sulfureux, le soufre renferme une proportion plus ou moins considérable de soufre insoluble. Toutes les fois que le soufre prend l'état solide en présence de l'hydrogène sulfuré, le soufre est entièrement soluble et cristallisable. Ce sont là des faits d'expérience.

RECHERCHES SUR LE SPECTRE SOLAIRE ET SUR LES SPECTRES DES CORPS SIMPLES,

PAR M. G. KIRCHHOFF (1).

SECONDE PARTIE.

Traduit de l'allemand, par M. L. GRANDEAU, Docteur ès Sciences (2).

Pour apprendre à connaître avec exactitude les raies brillantes d'un gaz incandescent, il n'existe pas de méthode meilleure que la comparaison directe du spectre de ce gaz avec le spectre solaire. Si l'on fait tomber les rayons solaires à travers la moitié de la fente du spectroscope, tandis que la lumière émise par le gaz incandescent pénètre par l'autre moitié, les raies obscures qui sillonnent le spectre solaire constituent une échelle de comparaison qui surpasse par sa netteté et par son invariabilité toutes celles que l'on pourrait dresser. Afin que la plupart de ces raies ne puissent pas, en raison de leur faible largeur et de leur peu d'écartement les unes des autres, se confondre et disparaître, il faut avoir un spectre d'une pureté et d'une largeur suffisantes, ce qu'on obtient en faisant usage d'une fente étroite, de plusieurs prismes et d'une lunette de fort grossissement. Lorsque ces conditions sont remplies, les raies obscures peuvent se distinguer aussi nettement que les traits d'une échelle munie de chiffres ; les groupes constitués par ces raies, en raison de leurs différences de largeur, d'intensité et de position, sont également très-appréciables et bien caractérisés. D'après cela, le spectre solaire peut tenir lieu d'une échelle ordinaire, si l'on est en mesure de figurer d'une façon quelconque sur le papier chacune des

(1) *Mémoires de l'Académie de Berlin*, année 1862.

(2) *Voir* le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 5.

raies qu'il présente. Ce but sera atteint si l'on fait à l'aide d'une échelle chiffrée arbitrairement un dessin du spectre qui doit seulement être assez exact pour qu'en le comparant au spectre lui-même, on y puisse retrouver les différentes raies que ce dernier présente.

La comparaison du spectre d'un gaz incandescent avec le spectre solaire présente cependant encore une autre utilité que la détermination exacte de la position de ses raies brillantes : elle nous conduit à la connaissance de la constitution chimique de l'atmosphère du soleil. Les raies brillantes de certains corps simples coïncident avec des raies obscures du spectre solaire : d'après la théorie que j'ai précédemment développée, il faut conclure de ces coïncidences à l'existence de ces éléments, à l'état gazeux, dans l'atmosphère solaire.

Dans la première partie de ce Mémoire (1) j'ai publié un dessin de la région du spectre comprise entre les raies D et F, dessin qui, je le crois, satisfait au but indiqué plus haut, et auquel j'ai joint l'indication des raies brillantes d'un grand nombre de corps simples. Cette région du spectre est la plus intéressante à étudier, parce qu'étant la plus brillante, aussi bien pour la lumière solaire que pour la lumière de la plupart des gaz incandescents, les observations peuvent être faites avec la plus grande exactitude. Cependant, avec l'appareil dont je me suis servi, l'intensité lumineuse des régions bleue, jaune et rouge est assez forte pour que les observations atteignent un grand degré d'exactitude. J'avais d'abord eu le projet de dessiner toute la partie comprise entre A et G, mais j'ai été forcé de me restreindre à la région dont j'ai publié le dessin et de confier l'achèvement de mon travail à l'un de mes élèves, M. Hofmann.

M. Hofmann s'est servi exactement des appareils et des

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII.

méthodes décrits dans mon premier Mémoire ; cependant, dans l'étude des spectres de l'étincelle électrique, il a été obligé, en raison du faible éclat de l'étincelle, de substituer un grossissement de vingt fois au grossissement de quarante fois auquel j'avais eu recours. Les résultats de ses observations sont consignés dans les *Pl. II* et *III*, dessinées d'après le même système que celles que j'ai précédemment données. La *Pl. II* représente la région qui s'étend de A à D, la *Pl. III* commence où cesse la *Pl. II* du premier Mémoire et s'étend jusqu'à G. M. Hofmann, outre les métaux dont j'ai étudié les spectres, a examiné les suivants : potassium, rubidium, lithium, cérium, lanthane, didyme, platine, palladium, et un alliage d'iridium et de ruthénium.

L'appendice contient l'indication des raies correspondant à ces métaux et déjà figurées dans les planches du premier Mémoire. De même que dans le dessin, on distingue dans l'appendice le degré d'intensité par les nos 1, 2 et 3, le numéro 1 indiquant l'intensité la plus faible, tandis que le no 3 correspond à la plus forte. De même que dans les dessins précédents, on n'a pas, dans ces planches, reproduit toutes les raies qu'on a vues, mais seulement les plus visibles d'entre elles.

On n'a pas pu produire le spectre du potassium par le procédé qui a donné les spectres des autres métaux alcalins. En appliquant sur les électrodes du chlorure, du borate, ou du sulfate de ce métal, on ne fait naître dans le spectre aucune raie nouvelle. Lorsque les électrodes elles-mêmes sont formées par du potassium métallique, on obtient les raies du potassium représentées *Pl. II*, mais tellement peu intenses que, pour déterminer leur position dans le spectre solaire, on ne peut pas employer plus de deux prismes et qu'il faut affaiblir le spectre en recevant les rayons solaires à travers des verres foncés. La raie Kα s'observe plus facilement avec la flamme du gaz rendue non éclairante qu'avec l'étincelle

électrique. Dans nos dessins du spectre, nous avons, Bunsen et moi, représenté cette raie comme une raie unique coïncidant avec la raie A de Fraünhofer; elle paraît telle, en effet, sous le faible grossissement qui suffisait à l'objet que nous avions en vue; avec le grossissement dont on s'est servi dans le cours de ce travail, elle se décompose en deux raies moins réfrangibles toutes deux que A. MM. Debray et Grandeau, et M. Roscoë avaient déjà fait remarquer que cette raie est double; M. Morren a avancé (1) qu'elle est moins réfrangible que A. Il y a également dans le voisinage de B une double raie dont aucune des deux parties ne coïncide avec B.

En ce qui concerne les spectres du lanthane et du didyme, il faut faire remarquer que le sel de lanthane employé contenait du didyme, et réciproquement. Il en est résulté que les deux spectres ont paru presque identiques. Les deux sels ont été respectivement placés sur deux paires d'électrodes, et l'on a fait passer simultanément les deux étincelles: l'une d'elles envoyait directement sa lumière à travers la moitié de la fente, l'autre envoyait la sienne dans l'autre moitié de la fente. Par la comparaison immédiate des deux spectres rendue ainsi possible, on a pu constater que certaines raies étaient plus brillantes dans l'un des speetres que dans l'autre. Pour certaines d'entre elles, la différence d'intensité était si grande, qu'on pouvait aisément en induire la nature du sel qui les fournissait; pour d'autres, cela ne fut pas possible; on a désigné ces dernières par (Di, La).

Cette dernière partie des recherches n'a pas fourni de nouveaux résultats sur la constitution chimique de l'atmosphère du soleil, mais elle a confirmé ceux auxquels j'avais été conduit. Dans les régions jaune et bleue du spectre il y a aussi un grand nombre de raies appartenant au fer, qui

---

(1) *Chemical News*, déc. 7 (1861), p. 303.

toutes coïncident avec les raies les plus caractéristiques de Fraünhofer. Cela s'applique également aux raies du calcium. L'existence probable du nickel dans l'atmosphère solaire, que j'avais indiquée, est devenue plus vraisemblable encore par les nombreuses coïncidences des raies de ce métal avec des raies obscures que M. Hofmann a constatées. La question de savoir si le cobalt y existe n'a pas avancé, car si l'on rencontre entre C et D, et entre F et G, des raies brillantes de ce métal offrant des coïncidences avec des raies de Fraünhofer, on en trouve d'autres qui n'ont pas leurs correspondantes dans le spectre solaire. Pour les spectres du baryum, du cuivre et du zinc, on a trouvé de nouvelles coïncidences avec des raies obscures, coïncidences qui confirment la présence de ces métaux dans l'atmosphère solaire. M. Hofmann a également observé quelques coïncidences des raies du strontium et du cadmium, mais leur nombre est trop petit pour qu'il soit possible de tirer de ces observations une conclusion certaine. Les autres éléments qu'on a étudiés ne sont pas visibles dans l'atmosphère solaire. Il en est de même du potassium. Cependant, dans le voisinage des raies rouges du potassium, il existe dans le spectre solaire de fines raies obscures, mais l'intensité de ces dernières était trop faible pour qu'on ait pu constater s'il y a ou non coïncidence de ces raies avec celles du potassium.

M. Hofmann a aussi apporté quelque attention aux raies atmosphériques découvertes par Brewster. Pour ces observations, le local dans lequel il a pu s'installer se trouvait dans des conditions très-défavorables, attendu que le soleil cessait d'être visible pour lui au moment où il s'approchait de l'horizon. Cependant M. Hofmann a observé dans le spectre solaire, entre 4 et 5 heures, dans le mois de septembre, un grand nombre de raies qui étaient beaucoup plus visibles à ce moment de la journée qu'à midi, et qui,

par suite, devaient dépendre en tout ou en partie de l'atmosphère terrestre. Ces raies sont indiquées dans l'appendice. Il est intéressant de remarquer que, parmi elles, les raies 972,1; 977,4; 977,7 et 982,0 correspondent à des raies extraordinairement brillantes que l'on observe dans le spectre de l'étincelle électrique éclatant dans l'air atmosphérique.

APPENDICE.

Planche II, bande 1.

381,7	1 *c*	453,0	1 *b*	489,6	6 *c*	537,3	1 *b*
384,1	2 *c*	454,4	1 *b*	491,2	3 *e*	540,6	3 *b*
385,9	2 *d*	460,0	1 *c*	491,5	5 *b*	541,1	2 *c*
387,5	3 *d*	461,0	1 *b*	491,9	4 *c*	542,0	1 *a*
388,9	4 *d*	462,2	2 *b*	493,1	2 *c*	543,6	4 *b*
390,4	4 *e*	463,3	2 *a*	494,1	3 *b*	544,6	3 *d*
392,1	5 *e*	466,0	1 *b*	495,4	1 *e*	547,0	4 *c*
393,6	6 *e*	465,5	2 *c*	495,7	2 *b*	547,9	2 *b*
395,0	6 *e*	467,0	1 *b*	497,2	1 *b*	549,6	3 *e*
396,2	5 *e*	468,1	2 *e*	497,5	2 *a*	551,2	3 *c*
397,4	4 *e*	470,0	2 *b*	498,4	4 *c*	552,5	3 *c*
398,4	4 *d*	470,5	3 *c*	499,0	5 *b*	553,8	1 *c*
399,2	4 *d*	470,9	2 *b*	499,9	5 *d*	554,0	3 *b*
399,8	4 *d*	472,4	2 *e*	500,8	3 *d*	554,6	2 *b*
300,4	3 *d*	472,7	3 *c*	501,8	2 *c*	557,0	1 *a*
401,9	4 *c*	473,8	4 *d*	502,0	5 *b*	557,7	2 *b*
	3		1	502,6	5 *c*	558,1	1 *b*
402,4	4	474,7	3 *b*	503,8	6 *d*	559,7	1 *c*
402,8	5	de 475,7	2	504,3	5 *b*	561,5	1 *b*
403,2	6	476,4	1 *b*	505,1	6 *c*	562,5	3 *b*
405,0	5		2	506,2	2 *b*	563,0	2 *c*
405,6	4	477,0	5 *b*	506,4	5 *b*	364,1	4 *c*
406,2	3		2	506,6	2 *b*	565,0	2 *c*
		477,8	4 *b*	507,4	5 *c*	566,0	2 *c*
406,8	5 *e*	479,1	2 *c*	508,2	3 *b*	566,9	2 *b*
408,5	1 *d*		1	509,1	3 *b*	567,4	3 *b*
423,7	2 *b*	480,1	6 *c*	509,9	2 *b*	568,6	2 *b*
426,6	2 *b*	480,4	4 *d*	510,9	1 *a*		1
433,8	2 *c*	481,2	4 *c*	512,9	2 *b*	569,2	2 *b*
437,0	2 *b*	482,1	2 *d*	513,6	3 *b*		1
442,8	2 *d*	483,3	4 *d*	517,1	2 *b*	570,0	3 *c*
444,6	2 *c*	484,1	2 *d*	519,3	2 *b*	570,6	2 *b*
445,8	2 *b*	485,1	3 *d*	521,6	1 *b*	572,2	3 *b*
446,1	2 *b*	486,2	6 *e*	529,4	1 *b*	572,9	1 *b*
447,0	2 *a*	486,8	2 *c*	530,4	1 *c*	573,6	3 *c*
448,4	1 *b*	de 488,2	1	532,8	1 *b*	574,4	1 *b*
452,6	2 *c*	488,8	5 *a*	536,9	2 *b*	575,1	2 *d*

Planche II, bande 1 (Suite).

576,6	2*d*	590,7	3*b*	608,3	1*a*			669,5	2*b*	
578,1	3*d*	591,1	3*b*	612,4	1*b*			678,6	1*b*	
579,6	3*d*	591,5	4*b*	613,4	1*a*			681,4	1*a*	
581,1	3*e*	591,9	4*b*	623,4	1*b*			682,8	1*b*	
582,5	3*e*	592,3	3*b*	626,1	1*b*			683,1	2*a*	
583,8	4*e*	{ 592,7	6*c*	631,4	1*b*			685,3	1*b*	
585,0	4*f*	{ 593,1	4*g*	638,4	1*b*			689,8	2*b*	
586,2	4*e*	595,0	1*a*	639,8	1*b*			690,9	1*a*	
587,0	3*e*	596,6	1*a*	641,0	2*b*	Ca		692,1	2*a*	
587,9	2*b*	597,4	1*b*	645,3	1*b*		de	{ 693,4	1	}
589,0	3*b*	601,2	1*a*	648,1	1*b*			{ 694,1	6*e*	} Air
589,4	3*b*	601,8	1*b*	654,3	2*b*		à	{ 694,1	1	}
589,9	3*b*	602,8	1*a*	659,3	2*a*			698,1	2*a*	
590,3	3*b*	606,0	1*b*	665,7	2*a*			700,0	2*a*	

Planche II, bande 2.

	690,9	1 *a*		752,3	4 *b*		823,5	1 *a*	
	692,1	2 *a*		753,8	3 *b*	Sr	824,0	4 *b*	
de	693,4	1		756,9	5 *b*	Fe	824,9	1 *d*	
	694,1	6 *e*	Air	759,3	3 *b*		826,4	2 *a*	
à	694,8	1		764,2	1 *a*		827,6	1 *a*	
	698,1	2 *a*		771,8	1 *a*	Zn	828,0	2 *a*	
	700,0	2 *a*		773,4	2 *b*		830,2	3 *b*	
	701,1	2 *b*		774,8	2 *b*		831,0	4 *c*	Fe
	702,1	2 *a*		778,3	1 *b*	(Ru, Ir)	831,7	1 *b*	
	702,6	1 *b*		779,5	1 *b*		836,5	2 *b*	
	705,5	2 *a*		781,9	3 *b*		838,2	1 *b*	
	705,9	2 *a*		783,1	4 *b*		838,6	2 *b*	
	707,5	1 *b*		783,8	3 *b*		839,2	2 *b*	
	708,6	2 *b*		786,8	1 *a*		845,7	2 *b*	
	710,5	2 *e*		788,9	3 *b*		849,7	3 *c*	Fe
	711,4	3 *c*		791,0	1 *d*		851,2	1 *a*	
	712,0	2 *b*		791,4	3 *b*		851,8	1 *a*	
	713,2	1 *b*		792,9	2 *d*		855,0	2 *a*	
	714,4	1 *c*		794,5	1 *d*		856,8	2 *a*	
	717,8	2 *b*	Ca	798,1	3 *a*		857,5	2 *a*	
de	718,7	2	Ba	798,5	4 *a*	Fe	858,3	2 *a*	
	719,6	3 *a*		799,8	2 *b*		859,7	3 *a*	
	720,1	2 *e*	Ca	800,3	2 *b*		860,2	3 *d*	Ca
	721,1	2 *b*	Fe	801,2	1 *a*		861,6	2 *a*	
	723,7	2 *c*		801,5	1 *a*		862,2	1 *a*	
	724,2	1 *b*		802,7	1 *b*		863,2	2 *c*	
	725,1	1 *b*	Air	803,5	2 *a*		863,9	5 *b*	Ca
	726,7	3 *c*		805,8	1 *b*		864,4	1 *d*	
	727,8	1 *c*		807,4	2 *b*		866,2	2 *b*	
	728,0	2 *a*		808,2	2 *c*		867,1	2 *b*	
	729,0	2 *b*	Ca	808,7	1 *c*		867,6	1 *a*	
	731,7	5 *b*	Ca	809,5	3 *b*	Au	869,2	2 *b*	
	734,0	1 *d*		809,9	2 *d*		870,9	1 *b*	
	736,9	3 *b*	Ca	812,7	1 *a*		871,4	2 *b*	
	740,9	5 *b*	Ca, Cd	813,1	2 *a*		872,5	1 *b*	
	743,7	2 *b*		815,0	4 *b*		874,0	1 *b*	
	744.3	4 *b*		816,8	2 *b*		874,3	4 *b*	Ba
	748.1	4 *b*		818,0	3 *c*		876,5	4 *a*	
	748,7	3 *b*		819,0	4 *b*		877,9	4 *c*	Fe
	730,1	1 *a*		820,1	4 *b*		879,8	1 *b*	
	751,0	1 *b*		820,9	4 *b*		880,9	1 *a*	

Planche II, bande 2 (Suite.)

881,6	2a		940,1	3b	980,8	1a	
882,6	1a		940,4	2b	981,2	3b	
883,2	1b		943,4	3b	982,0	1a	
884,9	4b	Ca, Co	946,6	3b	982,3	2a	
887,7	2a	Ni	947,0	1a	983,0	3c	
890,2	1b	Ba	949,4	1b	984,5	1c	
891,7	2a	Ni	949,8	1b	986,3	1a	
894,9	2c	Ca, Li	951,7	1c	986,7	2c	
896,1	1a		952,9	3b	987,4	1b	
896,7	1b		954,3	3b	988,9	2a	
898,9	1a		954,8	3b	989,2	2a	
899,1	1a		958,8	3b	989,6	2a	
900,2	1a		959,6	3b	990,8	2a	
901,4	1a		961,9	1a	991,2	1a	
901,6	1a		963,7	1c	991,9	3b	Fe
902,4	1a		964,4	1c	992,4	1a	
903,1	1a		968,7	2a	993,9	1b	
903,6	1a		969,0	2a	994,3	1b	
904,6	1a		969,6	3a	995,0	1a	
906,1	2c		970,5	1b	997,2	2b	
912,1	3b	Fe	971,5	2c	998,1	1a	
916,3	2b		972,1	1b	998,9	1a	
923,0	2b		973,1	3a	999,2	1a	
929,5	2b		973,5	3a	1000,0	1a	
931,3	4b	Fe	974,3	2a	1000,4	1a	
932,5	4b		975,0	2a	1001,4	1a	
933,3	4c		976,8	3a	1002,8	6b	Na
935,1	4b		977,4	2a	1005,0	2b	Ni
936,7	4b		977,7	2a	1006,8	6b	Na
937,4	1b		979,1	1b			

Planche III, bande 1.

2240,0	3b	Zn	2294,5	2b	Cd	2362,2	1c
2241,4	2b		2301,7	4c		2362,6	4b
2245,1	3b		2302,9	3b		2364,0	4b
2246,2	1b		2305,3	3d		2365,9	2b
2248,2	3c		2306,8	4c		2366,8	1b
{ 2249,7	6b	Ni	2307,8	1b		2367,7	2b
{ 2250,0	3d		2308,2	5b		2369,7	2b
2255,4	4b		{ 2309,0	5c		{ 2371,4	2b
2256,2	2b		à { 2310,4	1		{ 2371,6	4b
2257,1	4d		2310,9	2e		2372,4	4b
2257,6	2b		2312,5	3b		2374,2	3b
2258,5	2c		2313,7	3b		2375,0	2b
2259,4	4c		2314,3	3b		2375,6	4b
2261,4	1b		2316,0	2b		2376,1	1b
2262,1	2a		2316,6	1b		2379,0	6c
2263,4	2a		2322,0	2b		2381,6	6c
2264,3	6d		2323,0	2b		2386,1	3b
2266,2	2a		2325,3	6d		2386,6	2a
2266,6	2a		2328,3	5b		2388,7	2c
2268,0	3a		2329,5	5b	Cu	2389,7	2c
2269,1	3a		{ 2332,8	2b		2390,7	3a
2269,9	3a		{ 2333,0	5b		2391,2	1b
2270,2	3a		2334,1	2d	Ni	2393,1	5b
2274,2	1d		2335,0	5b		2394,4	4a
2278,4	4c		2336,2	2d		{ 2395,8	1f
2279,8	2a		2336,8	5b		{ 2396,1	3b
2280,7	2a		2339,9	4b		{ 2396,7	2a
2282,0	1a		2342,8	1d		{	1
2282,3	1b		de { 2343,7	1		{ 2397,4	2a
2283,6	2a		{ 2345,1	2d		2399,6	3a
2284,9	2b		2346,7	4b		2399,9	3a
2286,1	2b		2347,3	4b		2402,2	3b
2288,1	2a		2349,4	1b		2403,2	3b
de { 2289,1	1		2349,9	2b		2404,9	2b
{ 2289,9	2b		2351,4	1c		2406,2	2b
2290,4	1b		2352,2	2b		2406,6	6c
2291,8	2g	Zn	2354,1	6c		2407,2	1b
{ 2293,1	2a		2357,4	5a		2408,2	4b
{	1		2358,4	5b		2409,0	1b
{ 2293,6	3b		2361,0	1d		2410,2	4b

Planche III, bande I (Suite).

2412,8	3*b*		2467,3	3*c*		2512,5	2*a*	
2414,7	2*b*		2467,6	5*c*		2513,2	2*b*	
2416,0	3*d*		2467,9	3*c*		2513,5	1*b*	
2416,3	5*b*		2468,7	3*a*		2517,0	3*b*	
2418,0	3*b*		2470,1	4*a*		2518,2	2*c*	
2419,3	5*b*		2471,2	2*b*		2518,4	3*a*	
2420,6	2*b*		2471,4	4*a*		2520,9	3*a*	
2422,3	6*d*	Co	2472,9	4*a*		2522,3	1*a*	
2423,8	3*c*		2473,8	2*c*		2525,0	2*a*	
2424,4	4*b*		2474,6	4*b*		2525,4	1*b*	
2426,5	4*b*		2475,5	1*c*		2527,0	4*a*	
2428,4	1*a*		2477,4	2*a*		2532,0	2*b*	
2429,5	3*b*		2477,8	2*a*		2535,5	2*b*	
2431,9	2*b*		2478,7	2*a*		2535,9	2*b*	
2432,4	1*b*		2479,7	2*a*		2536,6	1*b*	
2435,3	2*b*		2480,1	2*a*		2537,1	5*c*	
2435,5	5*c*		2481,1	1*a*		2538,0	1*b*	
2435,7	2*b*		2482,1	1*a*		2538,3	2*a*	
2436,5	5*a*		2482,4	1*c*		2540,5	2*g*	Pt
2438,5	1*a*		2486,6	5*b*		2543,5	4*c*	
2439,4	2*b*		2487,0	5*b*		2544,5	2*d*	
2440,0	1*a*		2488,2	4*b*		2545,4	1*c*	
2441,8	2*a*		2489,4	5*d*		2547,2	6*c*	
2442,4	1*a*		2490,5	5*a*		2547,7	2*b*	
2443,9	5*a*		2490,8	3*d*		2548,4	1*c*	
2444,2	5*a*		2493,0	3*a*		2549,7	1*b*	
2445,3	1*c*		2493,6	5*a*	Co	2550,1	1*b*	
2446,6	5*b*		2493,9	3*f*		2551,2	1*b*	
2452,1	2*c*		2495,8	5*b*		2551,4	3*a*	
2454,1	4*b*		2497,2	6*d*		2552,4	3*a*	
2457,5	4*b*		2499,0	3*b*		2552,6	1*b*	
2457,9	4*b*		2499,8	3*b*		2553,6	3*a*	
2458,6	3*a*		2500,3	4*c*		2554,0	3*a*	
2459,5	2*b*		2502,2	4*c*	Ba	2554,9	3*a*	
2460,4	1*c*		2502,4	1*b*		2555,1	2*c*	
2461,2	6*b*	Ba	2505,6	4*d*		2556,3	2*c*	
2463,4	4*b*		2509,4	2*d*		2559,9	3*b*	
2466,0	3*a*		2512,1	1*c*				

Planche III, bande 2.

2550,1	1b	2599,4	3c			2639,6	1c	
2551,2	1b	2599,7	5b			2640,6	2c	
2551,4	3a	2600,6	2a			2641,6	3a	
2552,4	3a	2601,0	2c			2642,5	2a	
2552,6	1b	2602,1	4b			2643,2	1a	
2553,6	3a	2602,9	1a			2943,5	1a	
2554,0	3a	2603,6	2b			2645,6	4b	
2554,9	3a	2604,0	1a			2646,2	2g	(La, Di)
2555,1	2c	2604,8	4b			2650,5	5b	
2556,3	2c	2605,8	3b			2650,7	3c	
2559,9	3b		2	Ca		2652,9	1d	Ca
2562,1	4b	2606,6	5c			2653,2	5b	
2564,0	3b	2607,1	3c		de	2656,7	1	
2565,0	6c	2608,2	1c			2657,9	3b	
2565,9	2b	2608,6	1b			2658,6	1b	
2566,3	3d	2608,9	1a			2664,9	3a	
2567,8	3b	2610,2	1a			2665,9	3b	
2568,4	2b	2612,3	3b			2666,7	1b	
2574,4	5c	2613,6	2c			2667,6	3a	
2579,3	3d	2614,1	3c			2668,0	1b	
2581,0	1a	2616,5	2b			2669,4	3b	
2581,5	1a	2619,1	5b			2670,0	6e	Fe
2582,0	2a	2619,9	3a			2673,8	1a	
2532,4	2a	2620,3	3a			2674,5	2a	
2582,8	1a	2622,3	1b			2675,6	2c	
2584,0	3c	2624,1	1b			2676,5	2a	
2585,4	5b	2625,2	5a			2677,2	1a	
2587,9	3a	2625,9	4a			2678,4	1a	
2588,5	5b	2626,3	2a			2679,0	2a	
2589,7	1b	2627,0	5b			2680,0	5b	
2591,3	4a	2627,9	2a			2680,2	3b	
2591,7	2c	2628,9	1c			2681,2	5a	
2593,0	1c	2629,7	1b			2683,1	4b	
2594,9	2b	2630,5	1a			2686,0	3c	
	1	2633,6	2c			2686,4	6f	Fe
2595,4	4a	2634,4	1d			2686,8	3e	
2595,9	4a	2635,5	3b			2688,4	2e	
	1	2636,4	2c			2690,8	5b	
2596,4	2c	2637,4	4b			2691,1	3e	
2597,7	3b	2638,5	4e	Ca		2692,3	3c	
2598,5	1b	2638,8	5a			2693,5	4c	

Planche III, bande 2 (Suite)

de 2695,2 à 2696,8	1		2734,1	3b	2777,3	3a
2698,2	1f			1		2
de 2699,8	1		2735,7	3b	2777,8	
2700,7	2a		2736,5	3b		1
2702,1	3b		2736,9	3b	2778,5	
2702,3	4a		2737,4	1a	2781,2	2b
2702,5	3b		2737,8	2a	2782,2	1b
2703,5	3a		2739,2	2c	2782,9	3b
de 2703,8 à 2704,9	1		2739,9	1b	2783,9	1b
2707,4	1f		2741,3	3d	2784,8	1c
2707,7	3a		2741,7	3b	2785,1	2c
2708,9	4b		2743,8	1f	2788,8	1b
2709,6	2b		2744,1	4c	2789,1	3c
2710,6	3a		2744,3	1d	2790,5	1c
2710,9	1g		2746,8		2791,1	3b
2711,9	1a			1	2793,0	1
2712,8	2a		2747,2			2
2713,3	3a		2747,6	3a	2794,0	
2714,3	2a		2748,0	4c	2795,7	6
2715,2	2b		2749,8	3c	2796,7	
2716,1	1d		2750,6	3a		2
2718,5	3g		2754,5	2c	2797,6	3b
2719,0	4c		2755,4	1b		2
	1		2755,8	2b	2798,0	3b
2720,2			2756,5	1c		1
	2		2757,2	1c	2798,9	2c
2720,8			2759,4	1a		1
	6	Fe	2760,1	2a	2799,5	2c
2721,6			2760,6	2d		1
	3		2762,0	4e	2800,1	3b
2722,8			2763,8	3f		1
2725,5	2d		2767,2	1d	2800,7	3b
2725,8	3a		2768,2	2a		1
2726,8	2a		2768,5	1a	2801,4	4d
2728,0	4b		2770,0	2b	2804,5	1b
2728,4	1b		2770,8	2b	2805,4	1b
2729,8	2c		2774,0	5c	2806,9	1c
2730,7	1b		2775,4	4c	2807,2	2a
2731,6	3c		2775,7	6c	2808,6	1b
2732,4	1c		2776,0	4c	2808,8	2a
2733,7	5b				2809,0	1b

Planche III, bande 2 (Suite).

2810,8	2 *b*	
2811,7	2 *a*	
2812,0	2 *a*	
2812,5	2 *a*	
2812,8	1 *e*	
2814,1	1 *b*	
2817,7	3 *c*	
2819,2	3 *b*	
2819,6	2 *b*	
2820,6	2	
2821,0	3	
2821,6		
2822,3	6	Fe
	3	
2823,4	4 *c*	
2824,2	3 *a*	
	2	
2825,0	4 *e*	
	3	
2825,9	4 *b*	
	3	
2826,5	4 *e*	
2828,9	3 *b*	
2830,7	3 *g*	
2834,2	5 *c*	Ca
2837,7	1 *g*	
2841,4	5 *b*	
2841,7	4 *e*	
2843,0	3 *d*	
2843,3	4 *a*	
2844,0	3 *b*	
2845,3	4 *f*	
	2	
2846,1	3 *c*	
	2	
2846,9	4 *c*	
	1	

2847,7	4 *a*	
	2	
2848,0	4 *a*	
	2	
2848,4	3 *b*	
	2	
2848,9	3 *b*	
	2	
2849,3	3 *b*	
	2	
2849,8	3 *b*	
	2	
2850,2	3 *b*	
	2	
2850,7	3 *b*	
	2	
2851,1	3 *b*	
	2	
2851,6	3 *b*	
	2	
2852,0	4 *a*	
	2	
2852,3	4 *a*	
	1	
2853,1		
	3	
2853,6		
	4	
2854,2		
	6	
2854,7		
	4	Fe
2855,2		
	3	Ca
2855,7		
2856,9	4 *d*	
de 2857,9	3	
2858,5	4 *a*	
	2	
2858,9		Sr
	3	
2859,4		
	1	
2860,2		

	2	
2860,9		
	1	
2861,7	4 *b*	
2861,9	3 *b*	
	1	
2863,1	3 *b*	
2863,6		
	4	
2864,2	5 *b*	
	2	
2864,7	4 *b*	Ca
	2	
2865,3	4 *c*	
	1	
2866,3	5 *b*	
	3	
2867,1		
	2	
2868,1	4 *c*	
	3	
2869,7	5 *c*	Ca
	4	
2871,2		
2872,2	4 *d*	
	1	
2873,4	2 *b*	
	1	
2873,9	2 *b*	
	1	
2874,3	3 *b*	
	1	
2874,7	2 *b*	
	1	
2875,2	4 *c*	

Raies appartenant aux planches I et II du premier Mémoire (1).

(Les raies désignées par (*) semblent coïncider avec des raies obscures du spectre solaire.)

Raies	
Ce	
1190,1	1
1249,9	1
1256,7	1
1329,1	2
1332,4	2
1336,2	1
1385,0	2
1401,7	2
*1438,9	3
1460,9	1
1517,9	3
de 1571,0 à 1572,4	1
1573,0	2
1623,1	1
de 1629,2 à 1630,4	2
1683,1	1
1725,5	1
*1777,5	2
de 1782,4 à 1784,5	1
1938,8	2
2052,3	1
2221,5	1
Di	
1225,0	2
1230,0	1
de 1364,5 à 1365,2	1
1431,9	1
1471,1	1
de 1518,6 à 1519,4	1
1536,0	1
1541,4	1
1548,9	2
*1567,5	1
1709,2	2
La	
*de 1411,6 à 1412,8	2
1416,8	2
1451,0	1
1606,8	2
1627,9	2
1634,8	2
2136,8	1
(La, Di)	
1025,0	1
1064,5	1
1066,1	1
1071,1	1
1075,6	1
1077,0	1
1092,1	2
*1302,0	1
*1303,4	2
1317,6	1
1345,4	1
*de 1486,8 à 1489,2	2
*1622,3	1
*1623,3	1
1716,6	2
1728,8	2
*de 1894,5 à 1895,2	2
1903,0	1
1940,2	1
de 1988,6 à 1989,5	1
2003,8	2
2004,7	2
2031,0	2
2081,0	2
2121,4	1
2208,2	2
2214,5	2
2217,8	2
Pd	
1114,7	1
*1146,2	2
1164,9	2
1185,6	1
1264,6	2
1269,0	2
1279,1	1
*de 1400,0 à 1400,7	2
1430,1	1
1447,0	1
1477,0	1
1495,2	3
1540,0	1
de 1566,0 à 1567,1	2
1601,4	1
de 1660,0 à 1660,7	3
1732,9	2
1801,9	1
2062,0	2
2123,6	2
2162,0	2
Pt	
1325,7	1
de 1488,2 à 1489,0	3
1576,8	1
*de 1806,1 à 1806,9	2
2057,0	1
(Ru, Ir)	
1348,3	2
*1489,9	1

Raies atmosphériques.

711,4	954,2	964,4	970,5	976,1	988,9	998,1	1008,3	1016,4
948,0	958,8	965,7	972,1	977,4	989,2	999,2	1009,2	1017,7
949,4	959,6	968,7	974,3	977,7	989,6	1000,0	1010,5	1018,2
949,8	961,9	969,0	975,0	982,0	993,1	1001,4	1013,9	
951,7	963,7	969,6	975,7	982,3	993,4	1005,8	1015,1	

(1) *Voyez ces Annales*, 3e série, t. LXVIII.

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LA PRÉPARATION DE LA SOUDE PAR LE PROCÉDÉ LE BLANC;

PAR M. A. SCHEURER-KESTNER.

Le procédé de Le Blanc, pour la préparation de la soude, consacré par une longue pratique, est resté pendant longtemps sans explication théorique. A différentes reprises, les chimistes ont cherché à déterminer le rôle chimique rempli par les matières premières employées; mais, aujourd'hui encore, cette question importante n'a pas reçu de solution définitive.

Les difficultés qui ont arrêté les chimistes qui se sont occupés de ce sujet proviennent surtout de ce qu'on ne peut étudier la soude brute sans lui faire subir l'action préalable de l'eau, et de ce qu'il est impossible de suivre les progrès de la réaction, qui ne se fait pas successivement, mais pour ainsi dire tout d'une pièce. Or, l'eau modifie l'état moléculaire de la soude brute et provoque une double décomposition entre certains composés qui s'y trouvent. Ces modifications peuvent être démontrées par l'étude des transformations successives qui ont lieu par un séjour prolongé de la soude brute avec l'eau, transformations qui se font graduellement et se continuent jusqu'à ce que l'équilibre se soit établi.

On ne peut pas, en prélevant des échantillons sur la masse en fusion, suivre la réaction pas à pas. La transformation du carbonate de calcium et du sulfate de sodium à l'aide du carbone a lieu en un moment donné. Dès que la réaction a commencé, l'eau retire de la masse une certaine quantité de carbonate de sodium en laissant un résidu qui contient un composé calcique sulfuré peu soluble dans l'eau, sans qu'il soit possible de découvrir de cette manière com-

ment s'opère l'échange des éléments soufre et acide carbonique entre le sodium et le calcium.

Berzélius (1) suppose que « le charbon s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique, dont l'oxygène le convertit en acide carbonique, qui se combine avec la soude, tandis que le soufre s'unit au calcium de la chaux (dépouillée de son oxygène et de son acide carbonique par l'action réunie de la chaleur et du charbon), d'où résulte du sulfure de calcium, peu soluble dans l'eau. »

D'après Thenard (2), les soudes artificielles récemment faites sont composées de soude caustique, de sous-carbonate de soude, de sel marin, de sulfure de chaux avec excès de base, *ou plutôt de sulfure de calcium uni à la chaux.*

M. Dumas (3) explique la réaction en disant que « le sulfate de soude et une partie de la craie se transforment en sulfate de chaux et carbonate de soude. Comme en dissolvant la matière dans l'eau on reproduirait le sulfate de soude et la craie, on ajoute le charbon pour décomposer le sulfate de chaux. Mais il faut observer encore que si l'on mettait deux atomes de craie seulement, et que le sulfate de chaux fût transformé en sulfure de calcium par le charbon, en dissolvant dans l'eau, celui-ci serait décomposé par le carbonate de soude, et on aurait encore de la craie reformée, et du sulfure de sodium. C'est ce qui n'a plus lieu quand on fait usage de trois atomes de craie, parce qu'alors il reste un atome de chaux libre, et que celui-ci, combiné avec les deux atomes de sulfure de calcium, produit un composé insoluble dans l'eau froide. Ainsi le carbonate de soude formé se dissout seul, et échappe en entier à la réaction du sulfure produit. »

Comme on le voit, tout en modifiant l'explication de la

---

(1) *Traité de Chimie*, t. III, p. 226.
(2) *Traité de Chimie*, t. III, p. 117.
(3) *Traité de Chimie*, t. II, p. 474.

réaction donnée par Berzélius, M. Dumas admet, en lui donnant plus de développements, l'hypothèse de Thenard sur la formation d'un sulfure de calcium basique et insoluble dans l'eau. M. Dumas supposait le sulfure de calcium assez soluble dans l'eau pour décomposer le carbonate de sodium formé et se transformer en carbonate; tandis que Berzélius s'appuie, au contraire, sur le peu de solubilité de ce corps pour expliquer la possibilité de la séparation du sulfure de calcium et du carbonate de sodium par l'action de l'eau.

M. Dumas attribue, en effet, au sulfure de calcium un degré de solubilité assez grand, si on en juge par le passage suivant : « On produit le sulfure de calcium en faisant un mélange de sulfate de chaux et de charbon, et le calcinant fortement. Il se produit aussi, en faisant passer un courant de gaz acide hydrosulfurique dans de l'eau tenant en suspension de la chaux. *A mesure que le sulfure est produit, il se dissout*, etc. (1). »

Berzélius, au contraire, dit que le sulfure de calcium *est très-peu soluble dans l'eau* et ne subit aucune altération de la part de ce liquide, même quand on l'y conserve pendant fort longtemps (2).

Ces considérations ont conduit M. Dumas à admettre l'hypothèse d'un composé insoluble de sulfure et d'oxyde de calcium. Cette hypothèse semblait, du reste, confirmée par cette remarque : qu'en n'employant pas un excès de calcaire, on obtient de la soude très-sulfurée, ce qui n'a pas lieu lorsqu'on ajoute au mélange du carbonate de calcium en excès. Ce fait pouvait donner lieu à la supposition que le sulfure de sodium provenait d'une double décomposition entre le sulfure de calcium et le carbonate de sodium, tandis qu'au moyen d'un excès de chaux on rendait le sulfure de

(1) *Traité de Chimie*, t. II, p. 368.
(2) *Traité de Chimie*, t. II, p. 360.

calcium insoluble et par conséquent inattaquable par les dissolutions du carbonate de sodium.

Cette idée a été adoptée pendant longtemps par la majorité des chimistes. Les auteurs admettent tous l'existence de l'oxysulfure de calcium insoluble, et leurs idées théoriques sur ce sujet ne diffèrent que par la manière d'expliquer l'échange des éléments entre le sulfate de sodium et le calcaire.

Nous avons vu que M. Dumas indique une double décomposition entre le sulfate de sodium et le calcaire, et la réduction ultérieure du sulfate de calcium formé, tandis que Berzélius admet la réduction préalable du sulfate de sodium en sulfure (quelle que soit, du reste, son opinion sur le sulfure de calcium) et la décomposition du sulfure de sodium par l'action simultanée du carbone et du calcium.

M. Gmelin, tout en adoptant l'idée de la réduction préalable du sulfate de sodium, suppose une double décomposition entre le sulfure de sodium et le carbonate de calcium; d'après lui aussi, l'excès de calcaire employé sert à la formation d'un oxysulfure (1).

Ce n'est, à ma connaissance, qu'en 1847 qu'on a publié sur la soude brute le premier travail appuyé d'expériences. M. Unger (2) a entrepris une longue série d'expériences destinées à fournir l'explication des différentes phases de la préparation de la soude. Le travail de M. Unger, divisé en trois parties qui ont paru dans l'espace de deux années, montre que l'auteur a modifié sa manière de voir à mesure qu'il avançait dans ses expériences.

Dans son premier Mémoire, il cherche à démontrer que le sulfate de sodium est réduit à l'état de sulfure et le carbonate de calcium en oxyde; il existe alors un mélange de sulfure de sodium, de chaux et de charbon. En brassant la

(1) *Traité de Chimie*, t. II, p. 73.

(2) UNGER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 129; t. LXIII, p. 240; t. LVII, p. 78.



matière dans les fours, la chaux et le sulfure de sodium se décomposent mutuellement et se transforment en soude caustique et en oxysulfure de calcium ; enfin la soude caustique s'empare de l'acide carbonique fourni par la combustion du carbone. Ces réactions ont été représentées par l'auteur, de la manière suivante :

$$
\begin{aligned}
&3NaOSO^{3} + 4CaOCO^{2} + 19C \\
&= 3NaS + 4CaOCO^{2} + 7C + 12CO \\
&= 3NaS + 4CaO + 3C + 20CO \\
&= 3NaO + 3CaSCaO + 3C + 20CO \\
&= 3NaOCO^{2} + 3CaSCaO + 20CO.
\end{aligned}
$$

Dans un second Mémoire, M. Unger cherche à établir l'existence et la formation de l'oxysulfure de calcium ; mais les résultats de ses expériences ne sont pas concluants ; et, n'ayant pu isoler ce corps, il est obligé de s'en rapporter à des analogies pour lui assigner la formule

$$3Ca^{2}\bar{S}.C^{2}\bar{O}.$$

En même temps les équations ci-dessus ne peuvent pas être maintenues parce que l'auteur a reconnu qu'en réduisant le sulfate de sodium par le charbon, il se forme de l'acide carbonique et non de l'oxyde de carbone.

Enfin, dans son troisième Mémoire, M. Unger modifie complétement la théorie développée en premier lieu et fait intervenir dans la réaction la vapeur d'eau fournie par le combustible, ainsi que par l'humidité des matières premières employées ; d'après lui, la plus grande partie du sulfate de sodium se transforme en sulfure, tandis que le tiers de ce sel est métamorphosé en carbonate par double décomposition avec le carbonate de calcium ; enfin, ce dernier composé est réduit en chaux caustique et le sulfate de calcium en sulfure ; de sorte qu'à un certain moment le mélange contient des sulfures de sodium et de calcium, ainsi

que les oxydes de ces deux métaux; mais ces corps se trouvent dans les proportions de beaucoup de sulfure de sodium pour peu de sulfure de calcium, et de peu d'oxyde de sodium pour beaucoup de chaux caustique. Le sulfure de sodium, en présence de la chaux et de l'acide carbonique, se transforme en carbonate et la chaux en sulfure, qui produit de l'oxysulfure de calcium par l'action de la flamme humide; d'après les expériences de M. Unger, il se dégage dans ces circonstances de l'acide sulfhydrique qui, en se combinant momentanément avec l'oxyde de sodium, reforme du sulfure. Ce sulfure se trouve, comme précédemment, transformé en carbonate par la chaux et l'acide carbonique; de cette manière tout le sodium passe peu à peu à l'état de carbonate, tandis que le calcium se trouve transformé en oxysulfure.

Dans un travail récent, M. Kynaston (1) rejette l'existence de l'oxysulfure de calcium et suppose que, pendant le traitement de la soude brute par l'eau, il se forme un composé insoluble de carbonate et de sulfure de calcium : c'est une nouvelle hypothèse basée sur l'analyse des résidus de la soude faite par M. Kynaston, qui n'y a trouvé le calcium, le soufre et l'acide carbonique, que dans les proportions nécessaires à la constitution du sulfure et du carbonate de calcium; mais l'existence même d'un corps insoluble résultant de la combinaison chimique du carbonate avec le sulfure de calcium n'est pas établie par des expériences.

M. Gossage est le premier qui se soit affranchi de l'hypothèse d'un composé particulier de soufre et d'oxyde de calcium insoluble dans l'eau. Dans un écrit présenté en 1861 à la section de Chimie de l'Association britannique de Manchester, l'auteur prétend que le sulfure de calcium est complétement insoluble dans l'eau; mais il ne cite pas les expériences sur lesquelles son opinion est basée, et il n'entre

(1) *The Chemist;* octobre 1859.

pas dans d'autres détails sur les réactions qui ont lieu dans le four à soude.

Le raisonnement de M. Gossage est le suivant. La soude brute ne contient pas de soude caustique puisque, traitée par l'alcool, elle n'abandonne rien à ce véhicule; comme la dissolution de cette même soude dans l'eau contient de la soude caustique, ce dernier corps ne se forme que par l'action de l'eau, par une double décomposition entre le carbonate de sodium et l'oxyde de calcium. Si les résidus insolubles étaient formés d'oxysulfure de calcium, la formation de la soude caustique entraînerait la décomposition de cet oxysulfure et sa transformation en sulfure ordinaire; on se trouverait donc en présence des mêmes difficultés en supposant le sulfure de calcium combiné à de l'oxyde, qu'en rejetant cette hypothèse. Le raisonnement de M. Gossage dépend de l'existence ou de la non-existence de la soude caustique dans la soude brute. Or cette question n'est pas résolue par l'expérience de l'auteur, comme nous verrons plus loin.

Il résulte de ce court résumé des travaux qui ont été publiés sur la théorie de la soude, que l'étude de ce sujet est loin d'être épuisée, et que la composition chimique de la soude brute n'est pas encore connue. Une des difficultés que les chimistes ont rencontrées a consisté principalement dans l'idée qu'on s'est faite de l'absence complète de réaction entre les dissolutions de carbonate de sodium, et le produit sulfuré de calcium qui forme le résidu de la soude brute traitée par l'eau. Quant à la formule elle-même de ce composé sulfuré, elle varie suivant les auteurs; les uns le représentent par $2Ca^2S, Ca^2O$ (Dumas), d'autres par $3Ca^2S\ Ca^2O$ (Unger); d'autres encore par $2Ca^2S, Ca^2O, CO^2$ (Kynaston).

La présence d'une certaine quantité de soude caustique, qui se trouve invariablement dans les liquides provenant du traitement de la soude brute par l'eau, a aussi été expli-

quée de différentes manières. Du moment qu'on admet l'existence d'un oxysulfure de calcium, la soude caustique doit nécessairement préexister dans la soude brute, soit à l'état anhydre, soit à l'état d'hydrate (Unger), tandis que si l'on admet, suivant l'hypothèse de MM. Gossage et Kynaston, que la soude caustique se forme pendant la dissolution de la soude brute dans l'eau, par l'action de la chaux sur le carbonate de sodium, l'existence de l'oxysulfure de calcium n'est plus admissible. C'est pour échapper à cette difficulté que M. Kynaston est obligé d'admettre la formation d'un composé insoluble de carbonate et de sulfure de calcium, composé qui ne se forme que pendant la dissolution de la soude brute dans l'eau, et ne préexiste pas dans ce produit anhydre.

L'étude chimique de la soude brute et de sa formation peut être divisée en quatre parties principales. Ces divisions ont rapport aux différents composés que l'on retrouve dans la dissolution de ce corps dans l'eau, ainsi que dans les résidus. Ces quatre parties seront traitées successivement dans l'ordre suivant :

1° Du composé insoluble appelé oxysulfure de calcium.

2° De l'origine de la soude caustique qui se trouve dans les dissolutions de la soude brute.

3° De l'existence et de l'origine des sulfures solubles qui se trouvent dans ces mêmes dissolutions.

4° Détermination de l'équation représentant les réactions qui se passent dans le four à soude.

Du composé insoluble appelé oxysulfure de calcium.

Les chimistes qui ont fait l'analyse des résidus provenant de la lixiviation de la soude brute, les ont trouvés composés de sulfure, d'hydrate et de carbonate de calcium. MM. Unger et Brown (1) font figurer l'oxyde de calcium

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXIV, p. 15.

dans le résultat de leurs analyses, tandis que M. Gossage (1) prétend que les marcs de soude en sont exempts et ne contiennent qu'un mélange de sulfure et de carbonate de calcium.

M. Gossage s'est basé sur la présence de la soude caustique dans les dissolutions de la soude brute, pour nier l'existence de l'oxysulfure de calcium. En effet, du moment où l'on suppose que la soude caustique se forme par l'action de l'eau, il en résulte nécessairement que l'oxysulfure de calcium ne peut pas exister; car le composé insoluble admis ne doit pas se décomposer par l'action de l'eau ou celle d'une dissolution de carbonate de sodium aussi longtemps qu'il se trouve en contact avec ces corps.

La présence du carbonate de calcium, qui existe toujours en quantités considérables dans les marcs de soude, qu'il soit ou non accompagné d'une petite quantité d'hydrate ou d'oxyde de calcium, rend inadmissibles les formules

$$2\,Ca^{2}S\,Ca^{2}O \quad \text{ou} \quad 3\,Ca^{2}S\,.\,Ca^{2}O$$

qui ont été proposées pour le prétendu oxysulfure; car dans ces formules on tient compte de tout l'excès de calcaire ajouté au mélange de la soude brute, tandis que l'analyse des résidus apprend que la plus grande partie de cet excès s'y retrouve à l'état de carbonate. Quant à l'oxyde de calcium qui figure dans les analyses de MM. Unger et Brown, nous verrons plus loin que la quantité qui peut se trouver mélangée aux marcs de soude dépend entièrement du temps pendant lequel ces résidus sont restés en contact avec les dissolutions du carbonate de sodium.

Il est donc probable que les marcs de soude sont constitués par un mélange et non par une combinaison des deux composés de calcium. Les expériences suivantes confirment cette manière de voir et prouvent qu'il est au moins inutile

---

(1) Mémoire déjà cité.

d'avoir recours à l'hypothèse de l'oxysulfure de calcium pour expliquer l'absence de réaction entre le sulfure de calcium et les dissolutions de la soude brute.

J'ai préparé du sulfure de calcium en calcinant un mélange de sulfate pur et de charbon; la partie supérieure qui avait été en contact avec l'air a été enlevée, et le produit lavé à l'alcool afin de le débarrasser de petites quantités de polysulfure de calcium qu'on y trouve quelquefois. Le sulfure de calcium ainsi purifié a été agité avec de l'eau pure ayant 12°,6; un litre du liquide séparé du précipité a fourni $0^{gr},275$ de sulfure d'argent, quantité qui correspond à $0^{gr},081$ de sulfure de calcium. Un autre essai, fait au moyen du permanganate de potassium, a donné un résultat correspondant à $0^{gr},086$ de sulfure de calcium. Il en résulte que l'eau dissout environ $\frac{1}{12500}$ de son poids de sulfure de calcium, à la température de 12°,6. On peut donc dire que ce corps est fort peu soluble dans l'eau froide.

Pour étudier l'action réciproque du sulfure de calcium et les dissolutions du carbonate de sodium, j'ai mis ce corps en contact avec elle pendant un temps plus ou moins prolongé, et le sulfure de sodium formé après la digestion des matières a été dosé. La quantité de sulfure de sodium indiquée est calculée sur 100 parties de carbonate de sodium.

	I.	II.	III.
Sulfure de sodium formé après 5 minutes de digestion.....	0,220	0,238	0,192
Sulfure de sodium formé après 1 heure de digestion.......	0,502	0,492	0,523
Sulfure de sodium formé après 15 heures de digestion.....	2,100	2,322	2,000

J'ai fait une deuxième série d'essais, en remplaçant la dissolution de carbonate de sodium par une liqueur contenant à la fois du carbonate et de la soude caustique, afin de me rapprocher, autant que possible, des conditions dans lesquelles se trouvent ces corps pendant la dissolution de

la soude brute dans l'eau. Dans ce but, 26gr,5 de carbonate de sodium pur ont été mélangés intimement avec 18 grammes de sulfure de calcium pur et lavé à l'alcool, et 6 grammes de chaux caustique; ce mélange agité avec de l'eau a fourni une liqueur dans laquelle le sulfure de sodium a été dosé à différentes époques.

	I.	II.
Sulfure de sodium après 5 minutes de digestion.	0,240	0,222
Sulfure de sodium après 2 heures de digestion..	0,612	0,498
Sulfure de sodium après 4 heures de digestion..	0,792	0,815
Sulfure de sodium après 8 heures de digestion..	0,922	0,959

Les quantités de sulfure de sodium formé ne dépassent pas celles qui existent ordinairement dans les dissolutions provenant de la soude brute dans l'eau; il résulte de ces essais que si l'hypothèse de l'oxysulfure de calcium n'est pas nécessaire pour expliquer l'innocuité relative des résidus de la soude sur les dissolutions de carbonate de sodium, l'existence de cet oxysulfure est inadmissible, en raison de la présence du carbonate de calcium dans les mêmes résidus.

M. Unger, ayant agité dans un flacon bouché un gramme de carbonate de sodium dissous dans 100 centimètres cubes d'eau et un grand excès de sulfure de calcium, a remarqué qu'il s'était formé une assez grande quantité de sulfure de sodium. Mais le sulfure de calcium employé par ce chimiste avait été préparé par la calcination d'un mélange de sulfate et de charbon; il pouvait contenir du polysulfure de calcium que j'ai éloigné avec soin dans mes essais par un traitement à l'alcool, et les quantités des deux corps employées par M. Unger ne correspondaient pas à celles qui se trouvent dans la soude brute puisqu'il a opéré en présence d'un grand excès de sulfure de calcium. En faisant des essais comparatifs sur la décomposition par les sels métalliques neutres, du sulfure de calcium lavé à l'alcool, et des résidus de la soude brute, on reconnaît que la formation des sulfures métalliques n'a pas lieu plus promptement avec le sulfure de calcium qu'avec les résidus.

Un mélange à la température ordinaire d'un sel d'argent neutre dissous et de sulfure de calcium pur ne se colore pas immédiatement.

Le précipité de sulfure de calcium ne jaunit que lentement; même à l'ébullition, la décomposition n'est pas immédiate. Ajoute-t-on un acide au mélange, il noircit immédiatement. Ces caractères ont été attribués par M. Unger à l'oxysulfure de calcium seulement, tandis qu'ils s'appliquent aussi, comme on vient de voir, au sulfure de calcium ordinaire.

Du reste, lorsqu'on fait l'analyse des résidus de la soude, on y trouve le calcium, le soufre et l'acide carbonique dans les rapports correspondants à un mélange de sulfure et de carbonate de calcium, ce qui n'aurait pas lieu si l'on avait affaire à de l'oxysulfure de calcium; car, dans ce cas, on devrait trouver un excès de calcium par rapport au soufre et à l'acide carbonique.

L'analyse suivante a été faite sur des marcs de soude récemment obtenus, et desséchés à l'abri de l'air, au bain-marie. Le calcium, le soufre et l'acide carbonique y ont seuls été dosés, parce que ce sont les seuls éléments qu'il importait de connaître. Pour doser le calcium, le produit a été dissous dans l'acide chlorhydrique; la dissolution filtrée a été précipitée au bouillon par le carbonate d'ammoniaque, et le carbonate de calcium obtenu a été lavé et dosé par une dissolution titrée d'acide azotique.

Le soufre a été déterminé à l'état de sulfate de barium, et l'acide carbonique, au moyen de l'appareil de M. Mohr, à l'état de carbonate de calcium. Avant de précipiter le carbonate d'ammoniaque par le chlorure de calcium, le soufre a été éliminé, en agitant la dissolution ammoniacale avec de l'oxyde de cuivre.

$1^{gr},288$ de matière ont produit (dosage de l'acide carbonique) 0,401 de carbonate de calcium = 0,176 d'acide carbonique.

$0^{gr},402$ de matière ont produit 0,842 de sulfate de barium = 0,116 de soufre.

$0^{gr},552$ de matière ont produit (dosage du calcium) 0,682 de carbonate de calcium = 0,272 de calcium.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

Calcium.	49,1
Soufre.	29,0
Acide carbonique.	13,7

Le calcium, calculé d'après le soufre (37,1) et d'après l'acide carbonique (12,5), forme un total de 49,6, nombre qui se rapproche de celui (49,1) trouvé par la détermination du calcium. Loin de montrer un excès de calcium, cette analyse indique, au contraire, un léger excès de soufre ou d'acide carbonique provenant de ce que les marcs de soude retiennent toujours de petites quantités de sodium. Il en résulte que lès marcs de soude analysés ne contenaient pas d'oxyde de calcium.

On peut donc conclure que les marcs de soude sont constitués par du sulfure de calcium mélangé de carbonate de ce métal. Nous verrons qu'ils peuvent encore retenir de l'oxyde de calcium, lorsque le contact avec les liquides n'a pas été suffisamment prolongé ; mais l'analyse et les essais qui précèdent prouvent qu'il n'est pas nécessaire de recourir à l'hypothèse de l'oxysulfure de calcium, pour expliquer l'innocuité des résidus sur la dissolution de la soude brute.

Origine de la soude caustique contenue dans les dissolutions de la soude brute.

La présence de la soude caustique dans les dissolutions de la soude brute avait fait supposer qu'elle préexiste dans ce produit avant l'action de l'eau ; c'est, du reste, une conséquence nécessaire de l'hypothèse de l'existence de l'oxysulfure de calcium.

M. Gossage se base sur ce que la soude brute, mise en digestion avec de l'alcool, n'abandonne pas de soude caustique à ce véhicule, pour conclure que ce corps se forme pendant la dissolution de la soude brute dans l'eau. Mais cette expérience prouve seulement que la soude brute est exempte d'hydrate de sodium, tandis qu'elle pourrait contenir de l'oxyde de sodium anhydre. Car l'oxyde de sodium est complétement insoluble dans l'alcool, comme on peut le constater en traitant par l'alcool le produit de la calcination d'un mélange de dioxyde de manganèse et d'azotate de sodium. Ce produit contient, d'après M. Wœhler, de la soude caustique qui entre immédiatement en dissolution lorsqu'on le traite par l'eau.

Il s'agit donc de savoir si la soude brute contient de la soude caustique, ou si cette dernière ne se forme que par l'action de l'eau. Or, en dissolvant dans l'eau de la soude brute réduite en poudre (1), on peut en extraire tous les sels solubles, et on remarque qu'une même soude brute produit des liquides contenant des quantités variables de soude caustique; et cependant ces liquides renferment *toute la soude* existant dans la soude brute. Ces différences dans la causticité des liquides dépendent du temps pendant lequel ils ont été en contact avec les matières insolubles de la soude brute; et elles indiquent bien que la soude caustique ne se produit que peu à peu par l'hydratation de l'oxyde de calcium contenu dans les parties insolubles et la réaction de l'hydrate formé sur le carbonate de sodium. Les essais qui suivent mettent ce fait hors de doute.

J'ai introduit dans un flacon bien bouché de la soude brute réduite en poudre, et une quantité d'eau suffisante à

(1) Tous les échantillons de soude brute, sur lesquels ont porté les essais, ont été pris dans l'intérieur des pains de soude, récemment préparés, et n'ayant pas subi l'action de l'air; ils ont été conservés avant les expériences dans des flacons hermétiquement bouchés et soustraits avec soin à l'action de l'air et de l'acide carbonique.

la prompte dissolution du carbonate de sodium (environ trois parties d'eau sur une de soude). Le flacon contenant le mélange a été agité de temps à autre pour mélanger le liquide avec le résidu resté insoluble, et les progrès de la causticité des liquides ont été constatés journellement, en dosant dans la dissolution la soude caustique et le carbonate de sodium.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus de cette manière ainsi que ceux fournis par l'analyse d'un liquide provenant de l'action de l'eau sur un mélange de carbonate de sodium, de chaux et de sulfure de calcium. Le mélange de ces trois corps a été fait dans les proportions dans lesquelles ils se trouvent dans la soude brute; le sulfure de sodium a été déterminé comme précédemment, et les quantités indiquées sont rapportées à 100 parties de carbonate de sodium; les nombres qui indiquent la causticité expriment les quantités de sodium qui se trouvent transformées en soude caustique par rapport au sodium total.

Soude brute et eau.

	Oxyde de sodium.	Sulfure de sodium.
1er jour........	7,0	1,6
2e jour........	15,2	1,8
3e jour........	18,6	2,2
4e jour........	20,4	2,3
5e jour........	20,5	2,4

Mélange dans les proportions indiquées et eau.

	Oxyde de sodium.	Sulfure de sodium.
1er jour........	12,1	1,7
2e jour........	18,3	2,1
3e jour........	20,0	2,4
4e jour........	21,0	2,5
5e jour........	21,2	2,5

La quantité de carbonate de sodium (en comptant la soude caustique des liquides comme carbonate), contenue

dans la soude brute soumise à l'analyse, avait été trouvée de 46,9 pour 100. Au bout de quelques heures déjà, le liquide contenait en dissolution la totalité du carbonate; on ne peut donc pas attribuer l'augmentation de la causticité des liquides à une dissolution lente de l'oxyde de sodium, mais bien à la décomposition lente du carbonate de sodium par la chaux.

Il est vrai que la causticité a augmenté plus promptement dans le liquide provenant du mélange; mais ce fait s'explique par le mélange plus intime qui existe entre le sulfure de calcium de la soude brute, et la chaux, ainsi que par l'état anhydre dans lequel se trouve cette dernière.

Cette expérience prouve encore l'inutilité de l'hypothèse de l'oxysulfure de calcium, car la quantité de sulfure de sodium formé par la dissolution du mélange n'est pas plus considérable que celle qui se trouve dans la dissolution de la soude brute. Si le sulfure de calcium était combiné à la chaux pour former un composé insoluble, et si, séparé de celle-ci, il se décomposait immédiatement au contact du carbonate de sodium dissous, il faudrait que le sulfure de sodium augmentât proportionnellement à la soude caustique et en même temps qu'elle, tandis que l'expérience ci-dessus établit le contraire.

L'expérience suivante montre, d'une manière évidente, que la soude caustique ne se forme que lentement par l'action de l'eau, et à mesure de l'hydratation de l'oxyde de calcium.

10 grammes de soude brute réduite en poudre ont été agités pendant quinze minntes avec 300 centimètres cubes d'eau à la température de 20 degrés. Le liquide filtré renfermait la totalité du sodium contenu primitivement dans la soude brute à l'état de carbonate, et contenait 10,3 pour 100 du sodium à l'état de soude caustique. Le précipité resté sur le filtre a été traité comme la première fois par une dissolution contenant une quantité de carbonate de

sodium égale à celle extraite par l'eau ($4^{gr},680$). La liqueur, séparée du précipité après quinze minutes de contact, renfermait 8,2 pour 100 du sodium ajouté, à l'état de soude caustique. La soude caustique de la deuxième dissolution a été évidemment produite par l'action de la chaux contenue dans les résidus, car le titre de la dissolution employée n'avait pas été modifié.

En supposant que la soude brute contienne tout le calcium provenant du calcaire à l'état d'oxysulfure, et une partie du sodium à l'état d'oxyde, elle doit renfermer une quantité d'acide carbonique inférieure à celle nécessaire à la saturation du sodium. Or l'expérience apprend qu'une soude brute bien faite contient toujours l'acide carbonique en quantité suffisante pour saturer le sodium (1).

Pour doser l'acide carbonique, la soude brute pulvérisée a été traitée par l'acide chlorhydrique qui y tombait goutte à goutte. L'appareil employé est le même que celui de M. Mohr, mais en se servant d'un récipient de plus grande capacité, afin d'éviter toute perte pouvant provenir du dégagement simultané des acides sulfhydrique et carbonique. Ces deux acides ont été recueillis dans l'ammoniaque, et la dissolution ammoniacale obtenue a été agitée avec de l'oxyde de cuivre afin de la débarrasser de l'acide sulfhydrique; le sulfure de cuivre formé a été séparé de la liqueur par filtration, et l'acide carbonique précipité à l'ébullition par le chlorure de calcium. Il s'est formé de cette manière du carbonate de calcium, dont le poids a été déterminé par une dissolution titrée d'acide azotique.

(1) Chaque fois qu'il est question de la quantité de sodium contenue par une soude brute, les chlorures ou les sulfates de ce métal ne sont pas compris dans l'évaluation. Pour simplifier on n'a tenu compte que du sodium qui s'y trouve à l'état de composé alcalin, pouvant être dosé par une liqueur acide titrée. La présence des sulfates ou des chlorures ne peut avoir aucune influence ni sur les expériences citées ni sur les conclusions qui en ont été tirées.

Les échantillons analysés provenaient de différentes opérations et avaient, par conséquent, subi une température plus ou moins élevée, mais cependant dans les limites consacrées par la pratique pour la préparation d'un produit de bonne qualité.

L'ammoniaque employée dans ces essais contenait une petite quantité d'acide carbonique. Pour chaque opération, la même quantité de ce produit a été employée afin de pouvoir déduire du poids total de l'acide carbonique trouvé celui fourni par l'ammoniaque et qui correspondait à $0^{gr},264$ de carbonate de calcium.

I. 10 grammes du premier échantillon, épuisés par l'eau, ont produit une dissolution contenant une quantité de sodium correspondante à $4^{gr},695$ de carbonate et $5^{gr},089$ de carbonate de calcium, dont il faut retrancher 0,264 provenant de l'ammoniaque = 4,825.

II. 10 grammes du second échantillon ont produit, par la même méthode d'essai, $4^{gr},720$ de carbonate de sodium et $4^{gr},712$ de carbonate de calcium, dont il faut retrancher 0,264 provenant de l'ammoniaque = $4^{gr},448$.

III. 10 grammes du second échantillon ont produit $4^{gr},682$ de carbonate de sodium et $4^{gr},787$ de carbonate de calcium, dont il faut retrancher 0,264 = $4^{gr},523$.

IV. 10 grammes du quatrième échantillon ont produit $4^{gr},643$ de carbonate de sodium et $4^{gr},901$ de carbonate de calcium, dont il faut retrancher 0,264 = $4^{gr},637$.

V. 10 grammes du cinquième échantillon ont produit $4^{gr},453$ de carbonate de sodium et $4^{gr},490$ de carbonate de calcium, dont il faut retrancher 0,264 = $4^{gr},226$.

Ces nombres, traduits en centièmes, conduisent aux ré-

sultats qui suivent :

	Carbonate de sodium.	Carbonate de calcium.	Acide carbonique Calculé.	Acide carbonique Trouvé.	Différences.
I....	46,9	gr 4,825	19,53	21,23	+1,70
II....	47,2	4,448	19,59	19,53	−0,06
III....	46,8	4,523	19,62	19,90	+0,28
IV....	46,4	4,637	19,30	20,42	+1,12
V....	44,5	4,226	18,40	18,59	+0,11

Sauf l'échantillon n° II, la soude brute essayée contenait une quantité d'acide carbonique supérieure à celle nécessaire à la saturation complète du sodium ; la petite différence observée sur l'échantillon n° II peut provenir des pertes inévitables de l'analyse ; cette soude contenait donc tout juste l'acide carbonique du sodium.

Il résulte de ces analyses qu'une partie du carbonate de calcium ajouté en excès au mélange peut échapper à la réduction en chaux caustique pendant la cuite de la soude ; la quantité qui subsiste à l'état de carbonate dépend naturellement de la température atteinte par la masse, ainsi que de la manière plus ou moins intime dont s'opère le mélange lorsqu'il est soumis au brassage dans le four ; il peut arriver que tout le carbonate de calcium employé en excès se trouve réduit en chaux, comme cela a eu lieu pour l'échantillon n° II ; et il est évident que, dans ce cas, les liquides obtenus par la dissolution dans l'eau doivent contenir plus de soude caustique : ainsi s'expliquent aussi les différences que l'on observe dans la causticité des dissolutions obtenues avec de la soude provenant de préparations différentes.

Il arrive quelquefois que la quantité de soude caustique contenue dans les liquides provenant de la soude brute dépasse celle qui peut être produite par la réaction sur le carbonate de l'excès de chaux employé. On ne peut plus, dans ce cas, attribuer la formation de la totalité de ce corps à

cette réaction ; il faut donc qu'une partie de l'oxyde de sodium préexiste dans la soude brute ; et c'est ce qui peut arriver lorsque celle-ci a subi l'action d'une température trop élevée.

Lorsque la soude brute a été fortement chauffée pendant la fusion du mélange, les liquides obtenus contiennent une plus grande quantité de soude caustique provenant non-seulement d'une décomposition plus complète du carbonate de calcium, mais encore d'une réduction partielle du carbonate de sodium par le charbon ; mais cette réduction ne peut avoir lieu que dans des limites restreintes, parce que la matière est en contact avec les gaz chargés d'acide carbonique du foyer. Elle peut échapper à leur action lorsqu'elle est en fusion. Les fabricants de soude savent, du reste, que pour obtenir une soude plus caustique il suffit d'augmenter la dose de charbon dans le mélange. Ce charbon sert aussi à la réduction d'une plus grande quantité de carbonate calcaire.

La transformation partielle du carbonate de sodium en oxyde au moyen du charbon s'opère facilement en chauffant dans un creuset de platine, au feu de charbon ordinaire, un mélange de 50 grammes de carbonate de sodium et de 5 grammes de charbon ; de l'oxyde de carbone se dégage lorsque la température est assez élevée et la réduction a lieu ; le produit obtenu de cette manière a été dissous dans l'eau et la soude caustique dosée dans le liquide :

I. 10 centimètres cubes de la dissolution contenaient une quantité de sodium équivalente à 0,960 de carbonate, et ont produit $1^{gr},558$ de carbonate de barium = 0,838 de carbonate de sodium.

II. 10 centimètres cubes de la dissolution d'une autre opération contenaient 0,992 de sodium exprimé en carbonate, et ont produit $1^{gr},632$ de carbonate de barium = 0,878 de carbonate de sodium.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.		II.	
Carbonate de sodium	0,838	87,3	0,878	88,5
Carbonate de sodium transformé en oxyde ..	0,121	12,7	0,114	11,5
	0,959	100,0	0,992	100,0

On comprend qu'une réduction pareille peut avoir lieu pendant la cuite de la soude.

Du reste, M. Stromeyer (1) est arrivé à la même conclusion par ses expériences sur la préparation de la soude au moyen du procédé de M. Kopp; en augmentant les quantités de carbone d'un cinquième, la soude caustique contenue dans les liquides s'est élevée de 19,4 à 42,1.

Mais ce fait est mis hors de doute par le dosage de l'acide carbonique contenu dans la soude dite *brûlée* et qui prend une coloration rouge lorsqu'elle a été exposée à une température trop élevée dans le four à soude. Cette soude fournit des liquides qui contiennent une très-grande quantité de soude caustique.

I. 10 grammes de soude brûlée ont produit $4^{gr},712$ de carbonate de sodium et $4^{gr},452$ de carbonate de calcium, dont il faut retrancher $0^{gr},264$ provenant de l'ammoniaque $= 4^{gr},188$.

II. 10 grammes de soude brûlée (autre échantillon plus rouge) ont produit $4^{gr},690$ de carbonate de sodium, et $3^{gr},964$ de carbonate de calcium, dont il faut retrancher $0^{gr},264 = 3^{gr},700$.

Ces résultats, traduits en centièmes, donnent :

	Carbonate de sodium.	Carbonate de calcium.	Acide carbonique Calculé.	Acide carbonique Trouvé.	Différences.
I.......	47,1	4,188	19,5	18,4	—1,1
II.......	46,9	3,700	19,4	16,2	—3,2

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVII, p. 349 et 350.

C'est-à-dire que le premier échantillon contient 5,5 et le second 16,4 pour 100 du sodium à l'état d'oxyde formé par réduction du carbonate de sodium. Lorsqu'on dissout dans un acide la soude brute qui a été soumise à une trop haute température, on constate la disparition complète du carbone, qui, avec la soude ordinaire bien faite, se dépose de la dissolution acide; le précipité insoluble est blanc ou légèrement coloré et est accompagné d'un dépôt de soufre; tandis que la soude brute bien faite laisse un dépôt composé principalement de l'excès de charbon.

Il résulte de ces essais que la soude brute bien faite ne peut pas contenir d'oxyde de sodium et qu'elle n'en contient pas, mais que la soude caustique se forme seulement par l'action de l'eau. La soude brute, ayant subi une température trop élevée, contient, au contraire, de l'oxyde de sodium. M. Kynaston avait trouvé qu'en fondant un mélange de soude caustique et de craie il se forme, par double décomposition, de la chaux et du carbonate de sodium, et il en avait conclu l'impossibilité de la formation de l'oxyde de sodium dans la soude brute; mais l'expérience de M. Kynaston n'infirme pas les résultats obtenus avec la soude *brûlée*, parceque, au moment où l'oxyde de sodium se forme par réduction, il n'existe plus de calcium à l'état de carbonate dans le mélange; ce composé est réduit avant le carbonate de sodium.

Origine des sulfures solubles contenus dans les dissolutions de la soude brute.

Les liquides qui proviennent de la dissolution de la soude brute dans l'eau contiennent toujours des sulfures solubles en quantités assez variables. Ces quantités dépendent surtout de la manière dont a été conduite la cuite de la soude et de la température atteinte par le mélange.

D'après MM. Kynaston et Gossage, les sulfures solubles préexistent dans la soude brute et proviennent de ce qu'il

s'est formé du polysulfure de calcium par l'action de la chaleur. M. Gossage suppose le sulfure de calcium complétement insoluble dans l'eau, et ne peut pas admettre une réaction partielle entre la dissolution du carbonate de sodium et le sulfure de calcium. M. Kynaston, admettant la formation d'un composé insoluble de sulfure et de carbonate de calcium, ne peut pas non plus attribuer la présence des sulfures de sodium à une double décomposition due à l'action de l'eau. Or, c'est précisément ce qui a lieu lorsqu'on dissout la soude brute.

Si les sulfures solubles préexistent dans la soude brute, on doit pouvoir les en retirer par l'alcool pur, car les sulfures de sodium sont, ainsi que les polysulfures de calcium, solubles dans l'alcool. La soude brute, bien faite, abandonne à l'alcool des traces de monosulfure de sodium en quantités bien moindres que celles qu'on trouve ensuite dans les dissolutions aqueuses de cette même soude lavée à l'alcool; la dissolution alcoolique ne contient jamais de polysulfures de calcium.

Le sulfure de sodium, contenu dans les dissolutions de la soude brute, provient d'une double décomposition qui a lieu entre le carbonate de sodium et le sulfure de calcium.

Nous avons vu, en effet (p. 426), qu'en faisant digérer une dissolution de carbonate de sodium avec du sulfure de calcium, la double décomposition entre ces deux sels ne va pas plus loin que celle qu'on remarque en dissolvant la soude brute. Les liquides obtenus de cette manière ressemblent à ceux provenant de la soude brute et contiennent à peu près les mêmes quantités de sulfure de sodium. Ces quantités augmentent avec le temps pendant lequel on laisse les liquides en contact, soit avec la partie insoluble de la soude, soit avec le sulfure de calcium; mais l'augmentation est la même dans l'un et l'autre cas. Cependant, lorsque le liquide n'a séjourné sur le résidu qu'un temps relativement court (15 à 20 minutes), on trouve dans les

liquides provenant de la soude brute un peu moins de sulfure de sodium que dans celui provenant du sulfure de calcium ordinaire; ce fait s'explique par la nature intime du mélange de chaux et du sulfure de calcium qui se trouvent dans la soude brute; la chaux protége jusqu'à un certain point le sulfure de calcium contre l'action de la dissolution. En fondant préalablement, à l'abri de l'air, le sulfure de calcium avec de la chaux dans un flux de chlorure de sodium, on obtient une masse qui, traitée par le carbonate de sodium, ne fournit pas plus de sulfure de sodium que n'en fournit la soude brute :

10 grammes de soude brute en poudre ont été traités par 200 centimètres cubes d'eau, et la dissolution, filtrée au bout de 15 minutes, contenait $0^{gr},352$ de sulfure de sodium pour 100 grammes de carbonate.

10 grammes d'un mélange fondu à l'abri de l'air (et composé de 72 grammes de sulfure de calcium, 28 grammes de chaux, et 100 grammes de chlorure de sodium) et pulvérisé, ont été traités par 200 centimètres cubes d'une dissolution de 5 grammes de carbonate de sodium. La dissolution, filtrée au bout de 15 minutes, a produit $0^{gr},248$ de sulfure de sodium pour 100 parties de carbonate.

Ainsi, lorsque le sulfure de calcium n'a pas été préalablement fondu avec de la chaux, la décomposition par le carbonate de sodium est plus prompte; mais la fusion des matières permet d'agir dans des conditions analogues à celles dans lesquelles se trouve le sulfure de calcium de la soude brute; et, dans ce cas, la décomposition se trouve ralentie au point de ne pas dépasser celle qui a lieu avec la soude brute.

La soude brute, bien faite, contient aussi de petites quantités de monosulfure de sodium tout formé, qu'on retrouve dans l'alcool qui a séjourné pendant quelque temps sur ce produit réduit en poudre; mais les quantités de ce

sel, dissoutes de cette manière, ne dépassent pas 0,005 à 0,006 pour 100 de soude brute; on ne peut donc pas attribuer la présence du sulfure de sodium uniquement à du sulfure de sodium formé pendant la fusion des matières. Du reste, la soude brute, débarrassée par un lavage à l'alcool des petites quantités de ce sel qu'elle contient et traitée par l'eau, produit des dissolutions qui renferment de nouvelles quantités de sulfure de sodium.

De la soude brute, lavée avec de l'acool à 95 centièmes et traitée par l'eau froide pendant 20 minutes, a fourni une dissolution contenant 0,320 de sulfure de sodium pour 100 parties de carbonates dissous.

Outre ces deux sources de sulfures, la soude brute peut en contenir une troisième, en ce qu'elle renferme des polysulfures de sodium qui viennent s'ajouter au monosulfure qui entre en dissolution et à celui qui se forme par double décomposition au sein de l'eau.

En effet, la soude brute *brûlée* abandonne à l'alcool pur un mélange de mono et de polysulfure de sodium. L'alcool, évaporé, fournit d'abord une cristallisation de monosulfure de sodium, tandis que l'eau mère, séparée de ces cristaux et traitée par un acide, dégage de l'acide sulfurique et dépose du soufre. La liqueur alcoolique s'oxyde peu à peu au contact de l'air, et il se forme bientôt une cristallisation d'hyposulfite de sodium, sans qu'il y ait dépôt de soufre. Elle contient le sodium et le soufre dans les proportions qui constituent le disulfure de sodium. 50 centimètres cubes de la dissolution alcoolique ont été additionnés d'acide sulfurique, évaporés à siccité, le résidu redissous dans l'eau, et la dissolution filtrée pour la séparer du dépôt de soufre; enfin le liquide filtré a été évaporé et a fourni, après calcination, $2^{gr},054$ de sulfate de sodium contenant $0^{gr},6653$ de sodium.

50 centimètres cubes de la dissolution alcoolique ont été versés goutte à goutte dans un flacon de deux litres de

capacité, bouché à l'émeri, et contenant de l'acide azotique fumant, en évitant toute perte de gaz. La dissolution, étendue d'eau et filtrée, a laissé sur le filtre $0^{gr},046$ de soufre, et a été précipitée par le chlorure de baryum : $6^{gr},294$ de sulfate de baryum ont été obtenus ainsi ; ils correspondent à $0^{gr},864$ de soufre, qui, ajoutés aux $0^{gr},046$ précipités, forment un total de $0^{gr},910$. La dissolution alcoolique contenait donc du disulfure de sodium composé de

Sodium.....	0,6653
Soufre......	0,9100
	1,5753

nombres qui donnent en centièmes :

Sodium.....	42,3
Soufre......	57,7
	100,0

Le disulfure de sodium Na S exige :

Na^2.....	46	41,83
S^2......	64	58,17
	110	100,00

Ainsi les polysulfures existant dans la soude brute qui a subi l'action d'une température trop élevée sont composés de soufre et de sodium, dans les proportions qui constituent le disulfure de sodium ; les dissolutions alcooliques ne renferment jamais de calcium. On ne peut donc pas attribuer, avec MM. Gossage et Kynaston, la présence des sulfures, dans les dissolutions de la soude brute, à la formation du polysulfure de calcium pendant la fusion du mélange.

Pour déterminer les quantités de sulfure qui existent dans la soude brûlée, 10 grammes de cette soude ont été traités par l'eau froide, et le sulfure de sodium a été dosé dans la dissolution. Cette dissolution a produit $4^{gr},823$ de

carbonate de sodium et 1gr,108 de sulfate de baryum correspondant à 0,342 de sulfure de sodium (calculé en monosulfure). Ainsi cette soude brute contenait 7,1 pour 100 du sodium à l'état de monosulfure. L'alcool en a extrait une quantité de disulfure de sodium contenant 3,2 pour 100 de sodium. Enfin cette même soude lavée par l'alcool a fourni une dissolution aqueuse contenant encore 0,52 pour 100 du sodium à l'état de monosulfure.

Les dissolutions dans l'eau de la soude brûlée contiennent, outre les sulfures et les polysulfures, une quantité de soude caustique plus considérable que celle qui peut provenir de la décomposition du carbonate de sodium par la chaux qui se trouve dans la soude, et de la réduction de ce même sel par le charbon. Cette quantité peut s'élever quelquefois jusqu'à 50 pour 100 du sodium. Les essais suivants ont été faits sur un échantillon de soude brute contenant 5,5 pour 100 du sodium à l'état d'oxyde, calculé d'après la teneur de la soude en acide carbonique (page 432).

Après la dissolution de la soude.	15,4	pour 100 du sodium à l'état de soude caustique.
2e jour...	29,2	»
3e jour..	35,6	»
4e jour...	42,9	»
5e jour...	43,6	»

Il semble donc que la formation du disulfure de sodium est accompagnée de celle d'une certaine quantité de chaux caustique, qui transforme, pendant la dissolution dans l'eau, une partie du carbonate de sodium en soude caustique ; on ne peut, en effet, supposer que la soude brute ait contenu une quantité d'oxyde de sodium supérieure à celle qui a été trouvée par le dosage de l'acide carbonique.

Le disulfure de sodium se produit dans la soude brute par la réaction, à haute température, du sulfure de calcium sur le carbonate de sodium. Il y a réduction de l'acide carbo-

nique en oxyde de carbone et formation de chaux caustique, d'après l'équation suivante :

$$2Ca^2S + Na^2CO^3 = 2NaS + 2Ca^2O + CO.$$

Pour vérifier cette supposition, j'ai chauffé au rouge vif un mélange de carbonate de sodium et de sulfure de calcium recouvert d'une épaisse couche de charbon en poudre, afin d'éviter l'action de l'air sur la masse. Le mélange a été fait dans les proportions de 53 grammes du premier pour 72 grammes du second. On obtient, après la calcination, une masse rosée ayant l'aspect de la soude brûlée. La partie supérieure a été enlevée, et le reste réduit en poudre a abandonné à l'alcool une grande quantité de disulfure de sodium; la dissolution alcoolique était entièrement exempte de calcium. Enfin une partie du carbonate de sodium s'est retrouvée à l'état de soude caustique dans la dissolution aqueuse.

10 grammes du produit obtenu ont donné, après dissolution dans l'eau, 4gr,428 de carbonate de sodium.

5 grammes du produit ont donné 3gr,671 de carbonate de baryum correspondant à 1gr,976 de carbonate de sodium = 3gr,952 pour 10 grammes.

Il résulte de cette analyse que, par la dissolution de la masse dans l'eau, environ un dixième (10,9) du sodium s'est transformé en soude caustique, quantité qui correspond à la production de disulfure de sodium contenant un dixième du sodium.

Le sulfure de calcium employé pour cet essai avait été préparé en calcinant un mélange de sulfate de calcium et de charbon, ce dernier produit en quantité insuffisante afin qu'il ne s'en trouve pas dans le mélange du carbonate de sodium et du sulfure de calcium. Il était complétement exempt de polysulfure.

Il résulte de cette série d'expériences, que la soude brute

bien faite peut contenir des traces de monosulfure de sodium, mais en quantités insignifiantes ; elle est exempte de polysulfures. Les sulfures, qui se trouvent dans les dissolutions de ce produit dans l'eau, proviennent principalement d'une décomposition partielle qui a lieu entre le carbonate de sodium et le sulfure de calcium au sein de l'eau.

La soude brute ne contient de polysulfures que lorsqu'elle a subi l'action d'une température trop élevée ; et, dans la pratique, il est probable qu'il se trouve souvent certaines parties de la matière en fusion emprisonnées dans la masse, qui subissent une chaleur trop intense ; mais dans aucun cas elle ne contient de polysulfures de calcium.

Transformation du sulfate en carbonate de sodium.

Nous avons vu que, d'après Berzélius, le sulfate de sodium est réduit par le carbone qui se transforme en acide carbonique pour s'unir au sodium, tandis que le soufre s'unit au calcium provenant de la réduction du carbonate par le carbone et l'action de la chaleur. M. Dumas, au contraire, suppose une double décomposition entre le sulfate de sodium et le carbonate de calcium, suivie de la réduction en sulfure du sulfate de calcium formé. M. Gmelin pense qu'il se forme d'abord du sulfure de sodium qui se transforme en carbonate par double décomposition avec le carbonate de calcium.

Enfin M. Unger regarde la réaction comme beaucoup plus compliquée, et tout en admettant avec M. Dumas une double décomposition partielle entre les deux sels de sodium et de calcium, il fait intervenir dans la réaction non-seulement les gaz des foyers, mais encore l'humidité provenant des matières premières ainsi que du combustible.

L'hypothèse de Berzélius ne peut être admise ; car, en n'employant que le carbonate de calcium strictement nécessaire à la décomposition du sulfate de sodium, la réaction devrait être complète. Or, il est bien reconnu qu'en

préparant de la soude dans ces conditions, on obtient des liquides très-sulfurés et la soude brute abandonne à l'alcool du monosulfure de sodium.

Il n'y a pas de double décomposition entre le calcaire et le sulfate de sodium. En calcinant un mélange de ces deux sels on obtient une masse fondue blanche qui est peu soluble dans l'eau. 50 grammes de ce produit réduit en poudre fine ont été introduits dans 530 grammes de lait de chaux très-épais et bouillant; le mélange du produit calciné et du lait de chaux a été fait avec soin en n'ajoutant que peu à peu la matière réduite en poudre. Si le mélange fondu contient du carbonate de sodium, un lait de chaux doit, dans ces conditions, produire au moins une certaine quantité de soude caustique, car il n'aurait pas sur le mélange fondu la même action que l'eau pure qui peut opérer immédiatement la réaction inverse.

En titrant la dissolution filtrée, j'y ai trouvé, défalcation faite de la chaux dissoute, $2^{gr},33$ de carbonate de sodium à l'état de soude caustique. Ainsi une partie du sodium (environ $\frac{1}{12}$) se trouve transformée en soude caustique, fait qui semble donner raison à la supposition ci-dessus; mais l'essai suivant montre qu'il faut attribuer la présence de la soude caustique à une action de masse, à la décomposition du sulfate de sodium par le lait de chaux. En effet, 27 grammes de sulfate de sodium ont été mélangés avec 530 grammes de lait de chaux bouillant; le liquide filtré et essayé comme précédemment contenait $2^{gr},13$ de carbonate de sodium à l'état de soude caustique; il est donc probable qu'en calcinant un mélange de sulfate de sodium et de carbonate de calcium, il n'y a pas double décomposition.

Pour déterminer jusqu'à quel point est prompte la décomposition, au sein de l'eau, du carbonate de sodium par le sulfate de calcium, un mélange intime de 68 grammes de sulfate de calcium et de 53 grammes de carbonate de sodium a été traité par le lait de chaux bouillant. La dissolu-

tion filtrée contenait les $\frac{75}{100}$ du sodium à l'état de soude caustique. Ce même mélange agité avec de l'eau froide a produit une dissolution qui a été analysée de temps à autre et a fourni les résultats suivants :

Mélange avant l'action de l'eau.......	100,0
Digestion de 5 minutes.............	96,6
Digestion de 15 minutes............	75,2
Digestion de 30 minutes............	46,5
Digestion de 45 minutes............	16,0
Digestion de 1 heure...............	0,0

Cette expérience prouve que le carbonate de sodium peut exister en présence du sulfate de calcium, au sein de l'eau, pendant un certain temps; et que la décomposition mutuelle de ces deux sels n'est pas assez prompte pour que le carbonate de sodium puisse complétement échapper à l'action d'un lait de chaux bouillant. Il en résulte que le sulfate de sodium et le carbonate de calcium ne se décomposent pas lorsqu'on les porte à haute température et que la matière fondue obtenue est un simple mélange des deux sels primitifs.

La théorie de M. Unger est basée sur une observation erronée, savoir : qu'il n'est pas possible d'obtenir de la soude brute en opérant avec des matières sèches et à l'abri des gaz provenant du foyer. Or, les premières expériences de Le Blanc lui-même avaient été faites dans des vases fermés. « Cette opération, dit-il, peut se faire dans des » vaisseaux fermés, mais elle devient plus dispen- » dieuse, etc. (1). »

Les expériences de M. Unger avaient porté sur un mélange contenant 100 de sulfate de sodium, 100 de craie et 55 de charbon ; par la fusion de la masse ce chimiste n'a obtenu que des « masses non fondues se ressemblant

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 31 mars 1856.

» toutes, ne contenant que des traces de carbonate de so-
» dium et n'ayant pas les caractères de la soude brute. »
L'insuccès de M. Unger provient sans aucun doute du grand excès de charbon ajouté au mélange; car 100 parties de sulfate de sodium n'exigent, pour être réduites en sulfure, et d'après les recherches mêmes de ce chimiste, que 12,6 de carbone; le charbon ayant divisé la masse s'est opposé à la fusion et *au contact* des deux sels employés. En faisant fondre dans un creuset ordinaire et sous une couche épaisse de charbon en poudre un mélange de sulfate de sodium, de craie et de charbon en proportions convenables et complétement desséchés, on obtient, au contraire, un produit qui ressemble à la soude brute ordinaire. Une opération faite de cette manière a donné, après dissolution dans l'eau et évaporation de la dissolution filtrée, un sel blanc contenant 94,8 pour 100 de carbonate de sodium. Ainsi, il est inutile de tenir compte et de l'humidité et du gaz du foyer dans la réaction qui donne lieu à la production de la soude.

Les proportions de matières premières, telles qu'elles ont été indiquées par Le Blanc, et telles qu'elles sont encore employées aujourd'hui, se trouvent comprises entre celles données par les deux termes :

1 $$5\,Na^2 S\!\!\!-\!\Theta^4 + 7\,Ca^2 C\!\!\!-\!\Theta^3,$$

2 $$2\,Na^2 S\!\!\!-\!\Theta^4 + 3\,Ca^2 C\!\!\!-\!\Theta^3,$$

qui correspondent aux quantités suivantes :

	I.	II.
Sulfate de sodium.....	100	100
Craie...............	98,3	105,8

Ces nombres sont calculés en supposant pures les deux matières premières. Au mélange on ajoute, sous forme de houille ou d'anthracite, du carbone en quantité suffisante pour décomposer le sulfate de sodium; par la réduction du

sulfate il se dégage de l'acide carbonique qui n'intervient pas dans la réaction. La double décomposition entre le carbonate de calcium et le sulfure de sodium, préalablement formé, est la seule hypothèse qui réponde aux données de l'expérience, et elle se trouve confirmée par les expériences suivantes.

Premier essai. Du sulfure de sodium cristallisé a été desséché, autant que possible à l'abri de l'air, et à une douce température : 80 grammes de la matière sèche ont été intimement mélangés avec 85 grammes de carbonate de calcium; ce dernier a été employé, à dessein, en quantité insuffisante, de manière à ce qu'il reste après la réaction un excès de sulfure de sodium et que la formation d'un oxysulfure de calcium ne puisse avoir lieu. Le mélange a été chauffé au rouge, dans un creuset recouvert d'une couche de charbon pour le soustraire à l'action de l'air. La masse retirée du creuset était fondue et blanche. Traitée par l'eau froide, elle a fourni une dissolution qui a donné à l'analyse les nombres suivants :

5 grammes de matière dissoute et séparée du résidu de sulfure de calcium ont produit $1^{gr},560$ de sulfure d'argent = 0,490 de sulfure de sodium.

2 grammes de matière dissoute et supposée riche ont produit $3^{gr},312$ de carbonate de baryum = 1,782 de carbonate de sodium. Essayée par une liqueur acide titrée, cette même quantité de matière a donné un résultat correspondant à 1,785 de carbonate de sodium.

Enfin une autre portion du liquide a été traitée par du chlorure d'argent, et le liquide séparé du sulfure d'argent et évaporé a produit un sel très-blanc, contenant 84,3 pour 100 de carbonate de sodium.

La liqueur renfermait, en outre, de petites quantités de sulfate et d'hyposulfite de sodium formées par l'action de l'air, soit sur la dissolution, soit sur le sulfure de sodium

pendant la dessiccation. Ces nombres, traduits en centièmes, donnent pour la composition de la partie soluble du mélange calciné :

Carbonate de sodium.....	89,1
Sulfure de sodium.......	9,8
Perte et impuretés.......	1,1
	100,0

Le résidu, resté sur le filtre, était composé de sulfure de calcium pur, et le liquide ne contenait pas de traces de soude caustique,

Deuxième essai. 80 grammes de sulfure de sodium ont été mélangés avec 110 grammes de carbonate de calcium (c'est-à-dire un excès de ce dernier); ce mélange a été porté au rouge comme dans le premier essai, après l'avoir recouvert d'une couche de charbon. Avant de dissoudre dans l'eau la masse retirée du creuset, on en a enlevé avec soin la partie supérieure qui avait été en contact avec le charbon. La dissolution a donné à l'analyse les résultats qui suivent :

5 grammes de matière dissoute, supposée riche, ont produit 0,048 de sulfure d'argent = 0,015 de sulfure de sodium.

1gr,826 de matière ont produit 2,947 de carbonate de baryum = 1,585 de carbonate de sodium.

5 grammes du sel obtenu par l'évaporation de la dissolution ont employé une quantité d'acide sulfurique titré correspondante à 4,850 de carbonate de sodium.

Ces résultats donnent, en centièmes :

Carbonate de sodium...	86,9	} = 96,7 en carbonate.
Hydrate de sodium....	7,1	
Sulfure de sodium.....	0,3	
Sulfate de sodium.....	5,7	
	100,0	

Le mélange fait avec un excès de calcaire a donc produit

un liquide contenant de la soude caustique, et le sulfure de sodium a disparu ; la petite quantité qui s'y trouve s'est formée pendant la dissolution dans l'eau. Le dépôt resté sur le filtre était composé d'un mélange de sulfure, de carbonate et d'oxyde de calcium.

Troisième essai. Cet essai a été fait comme le précédent, mais en employant un plus grand excès de craie, sur 80 grammes de sulfure de sodium, 130 de calcaire. Les liquides, analysés comme précédemment, ont donné les résultats qui suivent :

5 grammes de matière dissoute, et supposée sèche, ont produit $0^{gr},054$ de sulfure d'argent = 0,017 de sulfure de sodium.

5 grammes de matière ont employé une quantité d'acide titré correspondant à $4^{gr},905$ de carbonate de sodium.

$1^{gr},432$ de matière ont produit 2,096 de carbonate de baryum = 1,129 de carbonate de sodium.

Traduits en centièmes, ces résultats donnent :

Carbonate de sodium.....	79,9
Hydrate de sodium.......	14,0
Sulfure de sodium.......	0,34
Sulfate de sodium........	5,76

Le résidu resté sur le filtre a été remis en digestion avec 5 grammes de carbonate de sodium pur dissous dans l'eau (quantité correspondante à celle qui s'y trouvait mélangée primitivement). La dissolution agitée avec le dépôt pendant quelque temps, et filtrée, contenait, outre une petite quantité de sulfure de sodium (0,28 pour 100 du carbonate), 12,2 pour 100 du carbonate de sodium à l'état de soude caustique. Ainsi ce dépôt était aussi composé d'un mélange de sulfure, de carbonate et d'oxyde de calcium.

On voit par ces essais que la décomposition du carbonate de calcium par le sulfure de sodium a lieu d'une manière très-complète lorsque le mélange a été porté à une tempé-

rature élevée. Quand le calcaire n'a pas été employé en excès, qu'on n'a mis en présence qu'une molécule de celui-ci et une molécule de sulfate de sodium, les liquides sont exempts de soude caustique; dans le cas contraire, ils contiennent de la soude caustique en proportion avec l'excès de calcaire employé. Dans ces conditions, les liquides obtenus ont la plus grande analogie avec ceux qui proviennent de la soude brute; ils contiennent, comme ces derniers, de petites quantités de sulfure de sodium ainsi que de la soude caustique, et dans des proportions analogues; le résidu insoluble possède les mêmes caractères chimiques que celui de la soude brute; il contient, comme celui-ci, de la chaux capable de rendre caustiques les liquides qui tiennent du carbonate de sodium en dissolution.

Enfin lorsque c'est, au contraire, le sulfure de sodium qui prédomine dans le mélange, les liquides obtenus sont exempts de soude caustique et contiennent cependant du carbonate de sodium en rapport avec la quantité employée du carbonate de calcium, comme on peut encore le voir par les résultats de l'essai suivant.

Quatrième essai. Un mélange de 80 grammes de sulfure de sodium et de 50 grammes de carbonate de calcium a été chauffé au rouge comme précédemment. La dissolution du produit obtenu, débarrassée du sulfure de sodium par le sulfate de plomb, a produit, après évaporation, un sel contenant 41,8 pour 100 de carbonate de sodium, dosé par une liqueur acide titrée. La liqueur contenait, d'après une analyse et le titre du sel obtenu :

Sulfure de sodium.....	36,4
Carbonate de sodium...	53,5
Sulfate de sodium.....	10,1
	100,0.

Le résidu insoluble était composé de sulfure de calcium, ne contenant ni oxyde ni carbonate de calcium ; et le sel

obtenu était entièrement exempt de soude caustique. Ainsi même en employant un grand excès de sulfure de sodium, ce qui exclut toute formation d'oxysulfure de calcium, on obtient une quantité de carbonate de sodium correspondante au carbonate de calcium décomposé. La grande quantité de sulfate de sodium renfermée par le sel analysé provient de ce que le sulfure de sodium s'est trouvé, pendant la fusion, en contact momentané avec l'atmosphère, la couche de charbon ayant été enlevée.

Il résulte de cette série d'expériences qu'il est inutile de recourir à la formation d'un oxysulfure de calcium ou à celle d'oxyde ou d'hydrate de sodium pendant la fusion, pour expliquer les réactions qui se passent pendant la préparation de la soude ; mais il reste à établir pourquoi, dans la pratique, on est obligé de recourir à l'emploi d'un excès assez considérable de calcaire. Il a été reconnu, en effet, qu'en n'employant pour une molécule de sulfate de sodium qu'une molécule de carbonate de calcium, on n'obtient que des liquides qui contiennent une quantité bien plus grande de sulfure de sodium que lorsqu'on fait usage d'un excès de calcaire; on avait attribué la présence du sulfure de sodium, dans les premiers, à une double décomposition entre le carbonate de sodium et le sulfure de calcium en présence de l'eau, et l'absence de ce même sulfure, dans le second, à la formation de l'oxysulfure insoluble.

La nécessité de l'emploi d'un excès de calcaire tient à ce que le sulfure de sodium n'est pas décomposé, à haute température, par la chaux caustique ; lorsqu'on calcine au rouge, et sous une couche de charbon, un mélange de ces deux corps, il n'y a pas de double décomposition ; la masse reprise par l'eau n'abandonne au dissolvant que du sulfure de sodium ; la surface en contact avec le charbon contient seule un peu de carbonate de sodium. Il faut donc, pour pouvoir préparer la soude avec la chaux caustique, opérer en présence de l'acide carbonique ; c'est grâce à la

présence de l'acide carbonique provenant de la décomposition du sulfate de sodium par le carbone, et à celui apporté par les gaz des foyers que la préparation de la soude, au moyen de la chaux caustique, peut avoir lieu. Lorsque, dans la préparation industrielle de la soude, on n'emploie que le calcaire strictement nécessaire, calculé d'après le sulfate de sodium (une molécule de chaque corps), une partie du calcaire peut se trouver réduite en chaux caustique avant la transformation complète du sulfate de sodium en sulfure; il arrive alors que le sulfure de sodium formé en dernier lieu ne trouve plus de carbonate de calcium pour sa transformation en carbonate de sodium, et subsiste dans la soude à l'état de sulfure. C'est pour remplacer cette petite quantité de carbonate de calcium décomposée, qu'on en ajoute un excès. Cette explication se trouve encore justifiée par le dosage de l'acide carbonique contenu dans la soude brute. Nous avons vu, en effet (page 430), que la soude brute qui n'a pas subi une température trop élevée contient, outre une certaine quantité de chaux, du carbonate calcaire non décomposé en quantités très-variables. Il en résulte que si les liquides provenant d'une soude faite sans l'excès du calcaire contiennent une plus grande quantité de sulfure de sodium, ce corps existe déjà dans la soude brute avant l'action de l'eau et ne provient pas de ce que de l'oxysulfure de calcium n'a pu se former.

En admettant que le sulfate de sodium se trouve réduit d'abord en sulfure de sodium, puis le sulfure formé, transformé en carbonate par double décomposition avec la craie, il semble qu'on devrait pouvoir suivre les transformations successives des matières premières pendant l'opération, et trouver, en un certain moment, tout le sulfate réduit en sulfure.

Mais il n'en est pas ainsi, parce que la décomposition du sulfate de sodium par le charbon a lieu à une température beaucoup plus élevée que celle nécessaire à la double dé-

composition entre le sulfate de sodium et le carbonate de calcium. Cette double décomposition se fait avec la plus grande facilité, même à une température qui ne dépasse pas le rouge sombre, et à laquelle le sulfate de sodium ne subit encore aucune réduction de la part du charbon; de sorte que si les matières premières employées sont bien mélangées, le sulfure de sodium est décomposé à mesure de sa formation.

J'ai chauffé au rouge sombre un creuset placé dans un four à moufle et contenant un mélange intime de sulfate de sodium et de charbon; au sein de ce mélange se trouvait un second creuset plus petit, et contenant du sulfure de sodium et du carbonate de calcium en quantités convenables. Le tout était recouvert d'une épaisse couche de charbon, pour éviter l'action oxydante de l'air. La température du four a été maintenue au rouge sombre pendant douze heures. Au bout de ce temps, la matière contenue dans les deux creusets a été dissoute dans l'eau; le mélange de sulfate de sodium et de charbon n'avait subi aucune modification, la dissolution ne noircissait pas les sels de plomb; tandis que le contenu du creuset intérieur, dissous dans l'eau, a fourni une liqueur qui a été traitée par le sulfate de plomb pour décomposer le sulfure de sodium resté intact, puis évaporée. Le produit de l'évaporation était constitué par une poudre blanche contenant 64,6 pour 100 de carbonate de sodium dosé par une liqueur acide titrée.

Conclusions.

1° L'hypothèse de l'oxysulfure de calcium n'est pas nécessaire pour établir la théorie du procédé Le Blanc. L'insolubilité relative du sulfure de calcium est suffisante pour empêcher une décomposition entre ce corps et le carbonate de sodium.

Les marcs de soude ne sont formés que d'un mélange de sulfure et de carbonate, ou de sulfure, d'oxyde

et de carbonate de calcium; il n'y a aucune combinaison chimique entre ces différents composés; l'existence de l'oxysulfure de calcium est inadmissible en présence de la décomposition manifeste qui a lieu entre la chaux que contiennent les résidus insolubles et les dissolutions de carbonate de sodium. Des dissolutions de ce dernier sel, mises en contact avec du sulfure de calcium pur, ne deviennent pas plus sulfureuses que ne le sont les dissolutions de la soude brute, toutes conditions de temps étant observées.

2° La soude brute bien faite ne contient pas d'oxyde de sodium. Tout le sodium provenant du sulfate s'y trouve à l'état de carbonate (en négligeant le sulfate non décomposé). La soude caustique qu'on trouve dans les dissolutions de la soude brute provient de la décomposition, au sein de l'eau, du carbonate de sodium par l'oxyde de calcium mélangé au sulfure insoluble.

La soude brute ayant subi une température trop élevée peut contenir de l'oxyde de sodium, par réduction du carbonate; c'est pourquoi les dissolutions obtenues avec cette soude contiennent plus de soude caustique : à cette cause d'augmentation de la causticité des liquides s'en joint une autre qui réside dans la production d'une plus grande quantité d'oxyde de calcium, par suite de la formation de disulfure de sodium.

3° Les sulfures qui existent dans les dissolutions de la soude brute peuvent provenir de trois causes. Une certaine proportion peu variable, mais qui dépend surtout de la température à laquelle a lieu la dissolution dans l'eau, provient d'une double décomposition entre le sulfure de calcium et le carbonate de sodium. La soude brute peut encore contenir du monosulfure de sodium ayant échappé, pendant la fusion des matières, à l'action du carbonate de calcium; enfin celle qui a été portée à une température très-élevée contient du disulfure de sodium, mais pas de polysulfure de calcium.

4° La réaction entre les trois matières premières qui servent à la production de la soude est des plus simples. Il y a d'abord réduction du sulfate de sodium par le charbon; puis, au moment même où ce corps se forme, il échange une partie de ses éléments avec le carbonate de calcium et il se produit du sulfure de calcium et du carbonate de sodium; cette seconde réaction a lieu presque en même temps que la première, parce qu'elle n'exige pas, pour s'accomplir, une température aussi élevée que celle nécessaire à la réduction du sulfate de sodium.

5° En calcinant un mélange de proportions équivalentes de sulfure de sodium et de carbonate de calcium, on obtient du carbonate de sodium exempt de soude caustique; avec un excès de calcaire, au contraire, le sel obtenu contient de la soude caustique.

L'emploi d'un excès de calcaire a été consacré par la pratique avec raison, parce que la chaux caustique ne décompose pas le sulfure de sodium; et comme une partie du calcaire se trouve accidentellement décomposée au moment où la réaction a lieu, on ajoute un excès de carbonate de calcium pour qu'il ne reste pas dans la masse du sulfure de sodium intact.

C'est cette nécessité de l'emploi d'un excès de craie qui a donné lieu à l'hypothèse d'un oxysulfure de calcium supposé insoluble, ou moins soluble que le sulfure de calcium ordinaire. Mais les premiers essais de Le Blanc lui-même ont été faits sans excès de calcaire et il avait cependant obtenu du carbonate de sodium sans que, dans ces conditions, il pût se former d'oxysulfure. Le Blanc conseillait d'abord de prendre « une quantité donnée de sel de Glauber, *la* » *moitié de son poids* de terre calcaire (craie) et le quart » du poids de ce même sel, de charbon en poudre... (1). » Ce n'est que plus tard, dans son brevet du 25 septembre 1791,

(1) *Bulletin de la Société d'Encouragement*, p. 212; 1856.

qu'il modifie ces proportions et les transforme en quantités égales de deux premières substances et moitié du poids de charbon.

Les proportions des matières premières employées correspondent aux deux termes :

$$5Na^2SO^4 + 7Ca^2CO^3,$$
$$2Na^2SO^4 + 3Ca^2CO^3.$$

Le carbone ajouté au mélange est difficile à évaluer ; une partie se trouve brûlée en pure perte ; on se sert généralement de houilles plus ou moins anthraciteuses qui ne contiennent quelquefois que 70 à 75 pour 100 de carbone. Cependant, en opérant dans des vaisseaux fermés, on reconnaît qu'il suffit d'employer la quantité de carbone nécessaire à la réduction du sulfate de sodium en sulfure.

La réaction se fait selon l'équation suivante, qui exige, pour 100 parties de sulfate de sodium, 98,5 de carbonate de calcium et 16,8 de carbone pur :

$$5Na^2SO^4 + 10C = 5Na^2S + 10CO^2,$$
$$5Na^2S + 7Ca^2CO^3 = 5Na^2CO^3 + 5Ca^2S + 2Ca^2O + 2CO^2.$$

MÉMOIRE SUR LES CAPSULES SÈCHES DU PAPAVER SOMNIFERUM ;

Par M. DESCHAMPS (d'Avallon),
Pharmacien de la maison impériale de Charenton.

Le pavot officinal est sans contredit le végétal qui a été le plus étudié. Beaucoup de chimistes, de pharmaciens et de médecins s'en sont occupés. Mais, tandis que les uns cherchaient à obtenir de l'opium indigène, d'autres s'efforçaient d'isoler les principes actifs des capsules sèches des pharmacies, et d'autres, en petit nombre, se livraient à l'analyse de ce végétal ou de quelques parties de ce végétal.

Malgré les nombreux travaux qui ont été publiés, les principes qui sont contenus dans les capsules du *Papaver somniferum* ne sont pas encore connus.

En 1821, M. Blondeau analysa les feuilles du pavot ; il reconnut qu'elles ne contenaient ni morphine, ni acide méconique, mais qu'elles renfermaient de la chlorophylle, de la gomme, de l'acide malique, du chlorure de sodium, de l'azotate de potasse, du sulfate de chaux, une petite quantité d'alumine, du phosphate de chaux et de l'oxyde de fer.

En 1823, MM. Richard-Duprat et Tilloy, de Dijon, annoncèrent qu'ils avaient retiré de la morphine des têtes du pavot des pharmacies.

En 1826, on nia positivement la présence de la morphine et de l'acide méconique dans les capsules sèches du pavot.

En 1827, M. Tilloy, de Dijon, publia le procédé à l'aide duquel il obtenait de la morphine des capsules sèches.

En 1853, M. Chevallier, en rendant compte de tous les travaux qui avaient été publiés sur l'opium indigène, dit que la morphine n'existait pas dans les têtes de pavots récoltées après leur maturité, et que ses expériences étaient d'accord avec celles de MM. Barruel, Mohamed-Cherkaoni et d'autres chimistes.

En 1855, M. Meurein publia un très-long travail qui a pour titre : *Sur les différentes sortes commerciales de capsules de pavots blancs, grosses, moyennes et petites ; de la plante entière, de ses parties et des capsules aux différentes phases de leur végétation*. Malheureusement, M. Meurein n'isola aucun des principes constituants du pavot. Il s'est contenté de précipiter les extraits qu'il avait préparés avec une liqueur normale d'iodure de potassium iodé, et de considérer le précipité comme composé de morphine. Cette manière d'agir, bonne sans doute lorsqu'on opère sur des corps purs, est de nature à jeter une grande incertitude sur les résultats qu'on annonce, lorsque

les réactions ont eu lieu au milieu de solutions très-complexes.

Cette divergence dans l'opinion des savants qui se sont occupés de l'étude des capsules sèches du pavot, nous a paru difficile à expliquer, et nous avons pensé qu'il serait peut-être utile, au point de vue de la thérapeutique, de faire quelques expériences pour savoir si la morphine existait réellement dans ces capsules.

Pour arriver au but que nous devions atteindre, plusieurs méthodes se présentaient naturellement : répéter les expériences de nos devanciers, opérer sans en tenir compte. N'en pas tenir compte nous a paru plus rationnel, puisque nous pouvions étendre le cercle de nos investigations, et espérer découvrir des corps qui n'avaient pas été signalés.

La méthode que nous avons suivie est longue et compliquée. Elle consiste à faire digérer les capsules du pavot, pendant dix heures, dans de l'eau de pluie chauffée à une température inférieure à + 100 degrés; à presser, à faire une seconde digestion, à précipiter la liqueur, d'abord avec une solution d'acétate de plomb cristallisé, puis avec du sous-acétate de plomb liquide, à soumettre les précipités et le liquide à l'action de l'hydrogène sulfuré, et à rechercher dans les liqueurs et les sulfures les composés qui peuvent s'y trouver.

En opérant ainsi nous avons eu à étudier : 1° le précipité formé par l'acétate de plomb cristallisé; 2° le précipité produit par l'acétate de plomb tribasique; 3° le liquide séparé des précipités plombiques; 4° le sulfure du premier précipité; 5° le sulfure du second; 6° le sulfure du liquide; 7° les pavots qui avaient été épuisés par deux digestions.

Du précipité obtenu avec l'acétate de plomb cristallisé.

Ce précipité est gélatineux; il fut soumis, avant sa dessiccation, à l'action de l'hydrogène sulfuré. Le liquide de-

vient tellement mucilagineux, que le sulfure ne se dépose pas. Mais, si l'on concentre la liqueur, elle devient limpide et peut être facilement décantée ou filtrée. Alors, on la verse dans un flacon, on y ajoute de l'alcool à 95 degrés centésimaux pour précipiter les matières gommeuses, mucilagineuses, etc. On passe à travers un linge fin, on exprime, on ajoute un excès de carbonate de soude et on laisse déposer. Ce précipité contient des sulfates, des phosphates, et la liqueur alcoolique renferme tous les sels qui, dans ces conditions, peuvent rester en dissolution. On filtre, on distille pour recueillir l'alcool et l'on précipite de nouveau la liqueur avec une solution d'acétate de plomb, on lave le précipité et on le décompose avec de l'hydrogène sulfuré. Après cela, on filtre, on concentre le liquide au bain d'eau, pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, on le sature à moitié avec du carbonate d'ammoniaque, on le fait évaporer jusqu'à consistance sirupeuse, et on l'abandonne dans un endroit chaud pour que les sels puissent cristalliser. Après un certain temps, on verse le tout dans un filtre, on laisse égoutter et on place le filtre sur du papier buvard. Si on abandonne l'eau mère à l'évaporation spontanée, il se forme de gros cristaux de *phosphate de soude*.

Le sel resté sur le filtre fut traité avec de l'alcool à 80 degrés centésimaux bouillant, et le décocté filtré fut abandonné à l'évaporation spontanée. Le bisel ammoniacal fut dissous dans un peu d'eau, et décomposé à la température ordinaire avec de l'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité blanc qui fut traité par de l'alcool bouillant. La solution fut filtrée à travers un filtre lavé avec de l'acide chlorhydrique, et abandonnée pour qu'elle cristallisât.

Les cristaux sont limpides, un peu colorés en rouge; ils se dissolvent dans l'eau, et la solution devient rouge de sang quand on y ajoute un peu de sesquichlorure de fer. Cette couleur n'est modifiée ni par la chaleur ni par l'acide chlorhydrique. Le chlorure de chaux décolore le liquide

L'hydrogène naissant produit le même phénomène. Si on ajoute une nouvelle quantité de sesquichlorure de fer, après cette réaction la couleur reparaît. Si l'on fait évaporer le liquide coloré en rouge, on obtient un sel rouge qui se dissout dans l'eau en la colorant, c'est de l'*acide méconique.*

Les bisels ammoniacaux, insolubles dans l'alcool, furent traités par de l'eau chaude, la solution fut filtrée et abandonnée. On obtient un sel blanc, facile à purifier, qui cristallise aisément. C'est du *bitartrate d'amnoniaque.* L'eau mère contient de l'*acide citrique.* On obtient encore un bisel ammoniacal qui se dépose sur les parois de la capsule en pellicule fibreuse douée d'un grand éclat, c'est du biméconate d'ammoniaque.

Du sulfure du premier précipité.

Ce sulfure fut desséché, pulvérisé, traité par l'alcool à 95 degrés centésimaux bouillant, et le décocté fut filtré dans un flacon. Il se sépare, pendant le refroidissement, des cristaux aiguillés, prismatiques, plus ou moins longs. Ces cristaux sont solubles dans le chloroforme à la température ordinaire, et l'on obtient, par l'évaporation spontanée, des cristaux dont la forme dominante est l'octaèdre plus ou moins modifié, et passant au dodécaèdre rhomboïdal, quatrième type cristallin. C'est du soufre.

Les cristaux aiguillés appartiennent, comme ceux qui sont préparés par la fusion, au système monoclinique; ils se divisent spontanément et se réduisent en octaèdres appartenant au système rhombique.

Si l'on distille le liquide filtré pour recueillir l'alcool, on obtient un résidu qui laisse déposer une matière blanchâtre, légère, qu'il est facile de purifier en la traitant avec de l'alcool bouillant et du charbon animal. C'est la *cérosie* du pavot. Elle brûle à la manière des corps gras. Quand on la frotte sur du papier avec un corps dur, elle le rend brillant. Elle entre en fusion à + 75 degrés.

Du précipité obtenu avec le sous-acétate de plomb.

Ce précipité fut traité par l'hydrogène sulfuré. Le liquide fut concentré à moitié et additionné de carbonate de soude. Il s'en sépare un précipité gélatineux abondant. C'est de la *silice*. Si on la mélange avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique dans un tube de plomb, si on adapte à ce tube un tube de caoutchouc qui plonge dans l'eau, et si on élève la température, il se dégage du florure de silicium qui se décompose en silice et acide fluorhydrique. Le liquide contient du phosphate et du sulfate de soude.

Le sulfure ne contient rien.

Le seul fait remarquable de cette opération, c'est la présence d'une grande quantité de silice qui se dissout dans l'eau pendant la digestion des pavots, et qui n'est précipitée de cette solution que par l'acétate de plomb tribasique.

Du liquide séparé des précipités plombiques.

Ce liquide fut concentré au bain d'eau, pour le réduire à 3 kilogrammes à peu près par kilogramme de pavot, et soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré. Le sulfure fut séparé et la liqueur fut évaporée en consistance d'extrait mou. Cet extrait fut traité avec de l'alcool à 90 degrés centésimaux bouillant. Lorsqu'on n'emploie pas assez d'alcool, le décocté se prend en gelée en refroidissant. Les sels qui produisent ce phénomène sont du nitre et de l'acétate de chaux. Le liquide fut distillé pour recueillir l'alcool, le résidu de la distillation fut additionné de magnésie calcinée et concentré, puis abandonné pendant plusieurs jours, pour donner à la morphine le temps de se déposer. Le précipité magnésien fut recueilli sur un filtre, lavé, desséché, pulvérisé et traité deux fois avec de l'alcool à 80 degrés centésimaux bouillant. Il se dépose, pendant le refroidissement, des cristaux de *morphine*.

Le point le plus important de cette opération consiste à concentrer suffisamment le liquide additionné de magnésie et à l'abandonner pendant plusieurs jours avant de filtrer. Il est souvent nécessaire de concentrer le liquide séparé du précipité, jusqu'à consistance sirupeuse, et de l'abandonner pendant huit jours. Sans cette précaution, on peut fort bien ne pas trouver de morphine dans les capsules du pavot.

La partie de l'extrait qui ne se dissout pas pendant la décoction dans l'alcool contient du nitre, que l'on peut facilement avoir en cristaux réguliers, de l'acétate de chaux, du sulfate de chaux et un peu de silice.

Du sulfure du liquide séparé des précipités plombiques.

Ce sulfure fut traité comme les précédents. Le résidu de la distillation fut concentré au bain d'eau jusqu'à consistance sirupeuse, traité par de l'alcool à 80 degrés centésimaux bouillant, et le décocté fut évaporé. Il reste une matière noirâtre, résinoïde, qui est recouverte dans diverses parties d'une matière blanchâtre que l'on isole parfois très-facilement et d'autres fois avec une difficulté extrême; mais on y parvient toujours. Elle est blanche; ses cristaux se feutrent pendant la dessiccation, et on l'obtient sous la forme d'une feuille cristalline qui recouvre le filtre. Nous lui donnons le nom de *papavérin*.

Le papavérin est incolore et inodore. Sa saveur est amère, surtout lorsqu'il est dissous. Il est plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide. Il est insoluble dans l'éther et le chloroforme. L'alcool le dissout; mais l'alcool à 70 degrés centésimaux bouillant est celui qui doit être employé pour l'avoir cristallisé. Il cristallise en aiguilles courtes, nacrées, soyeuses, partant d'un centre commun. Il contient de l'azote. Les acides et l'ammoniaque facilitent sa solution, mais il abandonne l'ammoniaque. Il rougit le papier de tournesol, mais il ne se combine pas avec les bases.

L'iodhydrargyrate d'iodure de potassium ne le précipite

pas de sa solution aqueuse; si la solution contient de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité abondant qui ne se dissout pas quand on ajoute beaucoup d'eau. Cette réaction est très-importante au point de vue de la recherche des alcaloïdes.

Une solution d'iodure de potassium iodé, versée dans sa solution aqueuse, forme un précipité *bleu*. Si on la verse sur du papavérin, il se colore en bleu. Quand on la verse dans une solution chlorhydrique, le précipité est brun.

Le chromate, le bichromate de potasse et le cyanure rouge n'exercent aucune action sur le papavérin.

Des pavots épuisés par deux digestions.

Ces pavots furent desséchés, pulvérisés grossièrement et mis en macération dans de l'alcool à 56 degrés centésimaux. Le liquide fut distillé pour recueillir l'alcool, le résidu de la distillation fut évaporé en consistance sirupeuse et soumis plusieurs fois à l'action de l'éther. L'éther fut distillé, et le résidu, qui est coloré par de la chlorophylle, fut traité avec de l'eau bouillante acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Après le refroidissement, le décocté fut filtré et chauffé au bain d'eau avec de la magnésie calcinée, et abandonné pendant deux jours. Alors le précipité magnésien fut recueilli, lavé, desséché, pulvérisé et traité deux fois par de l'alcool à 80 degrés centésimaux bouillant. Le décocté fut abandonné à l'évaporation spontanée, dans un endroit dont la température était de + 25 à + 30 degrés.

Il se forme, pendant la concentration, des cristaux prismatiques très-impurs. Ces cristaux furent lavés à la température ordinaire avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Une partie se dissout, et l'autre se sépare sous la forme d'une matière huileuse brunâtre.

La solution chlorhydrique additionnée d'ammoniaque dépose un précipité qui, traité par de l'alcool à 80 degrés centésimaux bouillant et du charbon animal, laisse après

l'évaporation spontanée des cristaux qu'il faut purifier par un grand nombre de cristallisations dans l'alcool à 70 degrés centésimaux.

La matière huileuse fut dissoute dans de l'alcool faible acidulé avec de l'acide chlorhydrique, et la solution additionnée d'ammoniaque. L'ammoniaque détermine la formation d'un précipité blanc qui donne au liquide l'apparence d'une émulsion. Ce précipité se rassemble bientôt sous la forme d'une masse gommeuse qui cristallise si on l'abandonne pendant longtemps; mais si on la traite avec de l'alcool à 70 degrés centésimaux et du charbon animal, on obtient des cristaux semblables aux premiers.

Nous donnons le nom de *papavérosine* à ce principe immédiat des capsules du pavot épuisées par deux digestions, parce que le nom de *papavérine* a été donné à une base extraite de l'opium, parce qu'elle a quelques propriétés qui la rapprochent de la papavérine, tout en étant un composé organique parfaitement distinct, et enfin parce que ce mot laisse prévoir que c'est une base très-faible.

La papavérosine est incolore et inodore. Sa saveur est peu appréciable. Elle est légèrement alcaline. Sa capacité de saturation est très-faible. Elle contient de l'azote. Elle se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'huile d'olive chaude et la benzine; c'est l'alcool à 70 degrés centésimaux qui convient le mieux pour la purifier et la faire cristalliser en petites aiguilles. Elle ne cristallise pas quand elle se dépose d'une solution éthérée, ou d'une solution dans le chloroforme. Quand elle est dissoute dans l'huile, elle cristallise à la longue en aiguilles isolées. La benzine est le liquide qui produit de plus gros cristaux. Ce sont, dans les circonstances où nous avons opéré, de grosses et longues aiguilles qui représentent des prismes octogones irréguliers appartenant probablement au système monoclinique.

Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique, mais on ne parvient pas à le saturer. Le produit de l'évaporation spon-

tanée est une masse gommeuse acide. L'ammoniaque la précipite, le liquide a l'apparence d'une émulsion, et la papavérosine se rassemble en petits cristaux partant d'un centre commun.

L'acide sulfurique monohydraté la colore en violet. Si l'on chauffe, elle rougit; si l'on ajoute de l'acide azotique concentré, le liquide devient orangé foncé, qui peut colorer beaucoup d'eau.

L'acide azotique concentré la dissout et se colore en jaune verdâtre.

Le bichlorure de platine forme un précipité blanchâtre.

L'iodure de potassium iodé forme un précipité jaune.

L'iodhydrargyrate d'iodure de potassium forme un précipité blanc, très-abondant, insoluble dans beaucoup d'eau.

Le molybdate d'ammoniaque forme un précipité blanc.

Le chromate de potasse forme un précipité jaune, soluble dans un excès de réactif et dans l'eau.

Le bichromate de potasse forme un précipité qui paraît jaune.

Le bioxyde de baryum forme un précipité blanc.

Les cyanures jaune et rouge forment un précipité blanc qui se dissout quand on ajoute de l'eau.

L'azotate de cobalt forme un précipité qui se dissout quand on ajoute de l'eau.

Le permanganate de potasse forme un précipité coloré; la liqueur reste violette à cause d'un excès du réactif. Quand on chauffe, le précipité devient brun, et la liqueur est décolorée.

Les pavots furent encore traités avec de l'eau bouillante acidulée avec de l'acide chlorhydrique. L'extrait n'abandonne à l'alcool qu'une très-petite quantité de matière qui se colore en rose sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré. La partie insoluble, incinérée, produit des cendres bleues qui contiennent du permanganate de potasse.

En résumé, nous avons extrait des capsules du pavot des

pharmacies :

De la cérosie,
Des acides méconique,
» tartrique,
» citrique,
» sulfurique,
» phosphorique,
» azotique,
» chlorhydrique,
» silicique,
De l'ammoniaque,
De la morphine,
Quelquefois un peu de narcotine,
Du papavérin,
De la papavérosine.

Les cendres renferment :

Des acides silicique,
» sulfurique,
» phosphorique,
» chlorhydrique,
De la chaux,
De la magnésie,
De la potasse,
De la soude,
Du fer,
Du manganèse.

Il ressort encore de nos expériences :

Que l'iodhydrargyrate d'iodure de potassium n'altère pas les solutions hydroliques du papavérin, tandis qu'il forme un précipité abondant dans les solutions chlorhydriques, et que cette réaction est très-importante au point de vue de la recherche des alcaloïdes ;

Que le papavérin est coloré en bleu par une solution d'iodure de potassium iodé, tandis qu'il est précipité en brun s'il est dissous dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique ;

Que l'alcool à 95 degrés centésimaux bouillant dissout

du soufre, et qu'il abandonne sous la forme de prismes qui appartiennent, comme les cristaux de soufre qui sont préparés par fusion, au système monoclinique, et qu'ils se divisent spontanément en octaèdres du système rhombique;

Que le chloroforme dissout du soufre à la température ordinaire, et qu'il se forme, pendant l'évaporation, des octaèdres rhomboïdaux plus ou moins modifiés, et passant aux dodécaèdres rhomboïdaux du système rhombique;

Qu'une infusion ou une digestion préparée avec des pavots contient une grande quantité de silice qui n'est pas précipitée par l'acétate de plomb cristallisé; mais qui se dépose, sous l'influence de l'acétate de plomb tribasique, à l'état de silicate de plomb;

Que le pavot renferme une grande quantité d'acide phosphorique et d'acide silicique, et qu'il doit être nécessairement classé parmi les plantes qui épuisent le plus le sol.

Si nous n'avons pas terminé l'étude du papavérin et de la papavérosine, c'est parce que leur préparation est d'une longueur extrême; parce qu'après plusieurs mois de travail on n'en possède que quelques centigrammes; et parce que nous désirions présenter nos échantillons à l'Académie. Mais nous reprendrons l'étude de ces corps.

LETTRE

adressée à MM. les Rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique*,

PAR M. A. CROVA,
Professeur de Physique au Lycée de Metz.

Metz, 20 décembre 1863

J'ai été très-surpris en lisant, dans le cahier des *Annales* du mois de novembre 1863, une lettre que M. Raoult vous adresse pour réclamer la priorité pour une méthode que j'ai indiquée dans mon travail sur les *lois de la force électromotrice de polarisation*, inséré dans le cahier des *Annales* du mois d'août 1863.

M. Raoult prétend aussi avoir obtenu avant moi quelques résultats pour lesquels il renvoie le lecteur à la thèse qu'il a pu-



bliée sur l'*étude des forces électromotrices des éléments voltaïques*, et manifeste son étonnement « *de me voir garder sur ses recherches un silence absolu, et de produire comme choses nouvelles une méthode et des résultats qu'il a publiés depuis longtemps.* »

Ma réponse sera très-simple, et je ne doute pas qu'elle ne satisfasse complétement M. Raoult. Mon travail, inséré dans les *Annales* du mois d'août, est le résumé d'une *thèse* que j'ai soutenue, *le* 12 *avril* 1862, devant la Faculté des Sciences de Montpellier (1). La thèse à laquelle M. Raoult renvoie le lecteur, et qu'il m'accuse d'ignorer, a été soutenue *le* 13 *mai* 1863, c'est-à-dire PLUS D'UN AN après la mienne. Ce serait donc à moi de renvoyer M. Raoult aux passages correspondants de ma thèse.

M. Raoult parle d'une communication qu'il a faite à l'Académie des Sciences, le 21 février 1859. Voici tout ce que je trouve dans les *Comptes rendus* à ce sujet :

« M. Raoult soumet au jugement de l'Académie une Note sur » un nouveau procédé appliqué à l'étude des forces électromo- » trices. (Commissaires, MM. Pouillet et Babinet.) »

Est-ce là le document où M. Raoult aurait voulu que j'aie pris connaissance de son travail? J'ai, de mon côté, adressé à l'Académie des Sciences une Note contenant les principaux résultats consignés dans ma thèse. (*Lois de la force électromotrice de polarisation :* Commissaires, MM. Pouillet et Regnault; séance du 9 novembre 1861.)

Irai-je accuser M. Raoult de n'en avoir pas fait mention dans sa thèse?

Il m'était donc matériellement impossible, à l'époque où j'ai publié pour la première fois mon travail (12 avril 1862), d'avoir la moindre notion des recherches de M. Raoult, et par conséquent d'en faire mention, la thèse de ce physicien ayant été publiée plus d'un an après la mienne, et nul autre document n'ayant été publié sur ses recherches. Aussi suis-je persuadé que M. Raoult sera le premier à regretter d'avoir écrit une lettre qui, sous l'apparence d'une revendication de priorité, n'a en réalité aucune portée.

(1) L'extrait de ma thèse a été déposé au bureau des *Annales* en juin 1862.

LETTRE AUX RÉDACTEURS DU *Philosophical Magazine* SUR L'HISTOIRE DU PRINCIPE DE LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE (1);

PAR M. A. COLDING.

Traduit par M. Verdet.

Copenhague, novembre 1863.

Messieurs,

J'ai reçu il y a peu de semaines les numéros de votre célèbre journal qui ont été imprimés depuis le commencement de cette année jusqu'au 1er octobre.

En les examinant j'y ai trouvé plusieurs Notes et Mémoires d'un grand intérêt pour moi; mais naturellement ceux qui m'ont le plus intéressé sont les écrits qui traitent du nouveau principe relatif aux forces de la nature, que nous appelons ici « principe de l'indestructibilité ou de la conservation de l'énergie » (*Principet for Kræfternes Uforgængelighed*), dont la conséquence la plus importante est la théorie mécanique de la chaleur. Les questions relatives à ce principe qui ont été récemment agitées dans votre journal, et spécialement la Notice historique de M. Verdet sur la théorie mécanique de la chaleur, insérée au tome XXV

(1) Il y a eu récemment en Angleterre de très-vives discussions au sujet de la découverte du principe de l'équivalence du travail mécanique et de la chaleur. On a jugé inutile de rien dire dans ces *Annales* de la polémique qui s'est engagée sur la comparaison des mérites de M. Mayer et de M. Joule, mais on croit que tous les physiciens liront avec intérêt la lettre où M. Colding revendique ses propres droits, explique comment ils ont pu longtemps être laissés un peu en oubli, et développe toute l'histoire de ses pensées. On n'a rien voulu retrancher, dans la présente traduction, des spéculations philosophiques de l'auteur, quelque éloignées qu'elles soient de l'objet ordinaire de ces *Annales;* on a seulement supprimé quelques passages sans importance, relatifs aux rapports personnels de M. Colding avec les rédacteurs du *Philosophical Magazine*. (V.)

du *Philosophical Magazine*, p. 467 (1), me décident à vous envoyer les remarques suivantes.

D'après ce que renferment les numéros 165 à 175 du *Philosophical Magazine* (janvier à octobre 1863), je puis supposer que vous savez que M. Verdet et M. Helmholtz, jugeant d'après les parties de mes recherches qui leur sont connues, estiment qu'il convient de placer mon nom immédiatement après celui de M. Mayer dans l'histoire de la découverte du nouveau principe; mais je vois en même temps que beaucoup de lecteurs de votre célèbre journal n'ont qu'une connaissance très-imparfaite de mes recherches et de mes écrits sur ce sujet, et que probablement même la plupart d'entre eux n'en ont à peu près aucune idée.

Je regrette fort que la langue danoise soit si peu connue en dehors des pays scandinaves, ainsi que M. Verdet me l'apprend par sa Notice, malgré l'échange régulier que notre Société Royale fait de ses *Transactions*, où mes Mémoires sont imprimés, avec les publications des principales sociétés étrangères; mais comme je crois que vos lecteurs apprendraient peut-être avec intérêt ce que j'ai fait, comment et à quelle époque je l'ai fait, comme d'ailleurs il m'importe évidemment d'être compris et de prendre la place à laquelle j'ai droit dans l'histoire de ces nouvelles découvertes, j'espère que vous me permettrez de donner maintenant une esquisse rapide de mes recherches relatives au principe de la conservation de l'énergie.

La première idée que j'ai conçue d'une relation générale entre les forces de la nature a été la suivante :

Puisque les forces sont des êtres spirituels et immatériels,

---

(1) M. Colding fait allusion à la Notice historique qui forme le dernier paragraphe de mon *Exposé de la théorie mécanique de la chaleur*, publié dans les *Leçons de Chimie et de Physique professées en* 1862 *devant la Société Chimique de Paris*. (V.)

puisque ce sont des entités qui ne nous sont connues que par leur empire sur la nature, ces entités doivent être sans doute très-supérieures à toute chose matérielle existante; et comme il est évident que c'est par les forces seulement que s'exprime la sagesse que nous apercevons et que nous admirons dans la nature, ces puissances doivent être en relation avec la puissance spirituelle, immatérielle et intellectuelle elle-même qui guide le progrès de la nature; mais s'il en est ainsi, il est absolument impossible de concevoir que ces forces soient quelque chose de mortel ou de périssable. Sans aucun doute, par conséquent, elles doivent être regardées comme absolument impérissables (*uforgængelige*).

C'est conformément à ces idées que je présentai, il y a vingt ans, à la Société Royale des Sciences de Copenhague, un Mémoire où j'exposais mes vues sur la perpétuité et l'indestructibilité de la force; j'en concluais que toutes les fois qu'une force paraît s'évanouir en accomplissant un travail mécanique, chimique ou de toute autre nature, elle ne fait que se transformer et reparaître sous une nouvelle forme, où elle conserve toute sa grandeur primitive.

J'ai nettement exprimé en 1843 cette idée, qui constitue le nouveau principe de la perpétuité de l'énergie; elle était claire pour moi depuis environ quatre ans, et je l'avais conçue pour la première fois en étudiant le célèbre et fécond théorème de d'Alembert sur les forces actives et les forces perdues; mais naturellement je n'eus pas tout de suite une conception aussi claire du principe qu'à l'époque où j'écrivis mon Mémoire de 1843. Seulement les vues qui me conduisirent à ce principe me firent comprendre tout de suite de quelle importance il serait un jour s'il était réellement exact. Mais cette considération même me fit désirer de ne pas l'annoncer comme une nouvelle loi de la nature avant de pouvoir le justifier par des preuves expérimentales; les savants à qui j'expliquai mes idées, et parti-

culièrement notre célèbre professeur H.-C. OErsted, furent de mon avis et me conseillèrent de me mettre en règle de ce côté avant de rien écrire; ces conseils me firent renoncer au dessein que j'avais eu d'abord d'exposer mes conceptions à une réunion de naturalistes tenue en 1840 à Copenhague.

C'est pourquoi, dans mon Mémoire de 1843, intitulé « Thèses sur les forces » (*Nogle Sætninger on Kræfterne*), je ne présentai pas mes idées à la Société Royale de Copenhague comme étant seulement l'expression plus ou moins probable d'une loi générale de la nature, mais, après avoir bien établi que la solution exacte de la question ne pouvait être fournie que par l'étude expérimentale de la nature elle-même, j'appelai l'attention du lecteur sur diverses expériences antérieures, et notamment sur la découverte célèbre de Dulong, relative à la chaleur dégagée et absorbée dans la compression ou l'expansion des différents gaz, et je fis voir que ces expériences démontraient entièrement l'exactitude du nouveau principe pour le cas des gaz. Ayant ainsi obtenu pour ce cas une confirmation générale du principe, j'essayai d'en trouver une autre dans les expériences de M. OErsted sur la compressibilité des liquides et la chaleur que dégage leur compression; ensuite je tentai de faire voir que la chaleur dégagée par la compression des corps solides était pareillement proportionnelle à la quantité d'énergie mécanique dépensée; et en examinant les expériences de Berthollet, de Lagerhjelm et d'autres sur ce sujet, je reconnus qu'elles étaient entièrement favorables au nouveau principe.

Je m'attachai ensuite à l'examen des études qu'on avait faites avant moi sur la chaleur dégagée par le frottement, et je reconnus avec grande satisfaction que les expériences faites sur une grande échelle par Rumford, Haldat, Morosi, etc., s'accordaient avec le nouveau principe. Toutefois, comme ces diverses expériences n'avaient pas eu pour objet de déterminer la relation entre la quantité de chaleur dé-

veloppée et l'énergie mécanique dépensée, il est facile de comprendre qu'elles fussent insuffisantes pour résoudre la question de savoir si la chaleur dégagée est toujours proportionnelle à l'énergie mécanique perdue dans le frottement, et c'est pourquoi je crus nécessaire d'entreprendre moi-même des expériences sur la chaleur dégagée par le frottement.

Je fis alors construire un appareil qui me permit de mesurer la quantité de puissance mécanique perdue et la quantité de chaleur dégagée dans le frottement

Du laiton contre lui-même,
Du laiton contre le zinc,
Du laiton contre le plomb,
Du laiton contre le fer,
Du laiton contre le bois,
Du laiton contre le drap,

sous des pressions et à des vitesses diverses. Le résultat de toutes les expériences, au nombre de deux cents environ, fut d'établir la proportionnalité constante de la chaleur dégagée à l'énergie mécanique perdue; les chiffres donnés dans mon Mémoire, que je ne présentais d'ailleurs qu'à titre d'essai préliminaire, établissaient que, dans tous les cas, quelle que fût la nature des matériaux frottants, une quantité de travail égale à 350 kilogrammètres dégageait une quantité de chaleur capable d'élever de 1 degré centigrade la température de 1 kilogramme d'eau; c'est à peu près le rapport de 365 à 1, que M. Mayer, en 1842, avait supposé exact, sans le démontrer (1).

(1) Ces paroles de M. Colding renferment à notre avis une appréciation inexacte des titres de M. Mayer. Si dans ses *Remarques sur les forces de la nature inanimée* (*voyez* le tome XXXIV de ces *Annales*), M. Mayer a donné pour l'équivalent mécanique de la chaleur un nombre aussi différent du nombre véritable que le nombre 365, cela résulte de l'inexactitude des données numériques relatives aux propriétés des gaz qui avaient cours en 1842 dans la science. Lorsqu'on a recommencé le calcul de M. Mayer en se ser-

M'étant ainsi convaincu moi-même que le nouveau principe était confirmé non-seulement par toutes les expériences antérieures, mais encore par les résultats de mes propres recherches, je n'hésitai pas à déclarer qu'il n'était guère douteux que des expériences tout à fait précises ne feraient que démontrer l'exactitude de ma thèse.

Je terminai toute cette discussion en faisant voir que si mon nouveau principe était erroné, le *mouvement perpétuel* serait possible.

Après que j'eus terminé ce premier Mémoire préliminaire de 1843, je reçus de la Société Royale de Copenhague l'argent nécessaire pour la construction d'un appareil plus parfait que celui qui m'avait servi dans ma première série d'expériences; avec cet appareil je repris soigneusement

vant de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation de l'air, mesurés par M. Regnault, on a obtenu un nombre qui diffère à peine de la moyenne des résultats des expériences de M. Joule sur le frottement. On a reproché aussi à M. Mayer que le mode de raisonnement qu'il applique aux gaz donnerait des résultats entièrement inexacts si on voulait l'étendre aux solides et liquides, qu'il n'était légitime dans le cas des gaz permanents que parce que dans ces corps le travail intérieur était négligeable, et M. Mayer ne faisant pas mention expresse de cette restriction, on a dit que son calcul était erroné en principe et ne lui constituait aucun titre à la découverte du nouveau principe. Mais personne n'a le droit d'imputer à M. Mayer une erreur qu'en définitive il n'a pas commise, et si l'on voulait critiquer avec la même rigueur les premiers travaux relatifs à la théorie mécanique de la chaleur, il ne serait pas impossible de réduire à bien peu de chose les titres de M. Colding et de M. Joule. M. Colding ayant trouvé en 1843, pour le rapport constant entre la chaleur dégagée et le travail dépensé dans le frottement, une valeur inexacte de près de $\frac{1}{8}$, on pourrait refuser toute importance à ses expériences; M. Joule ayant trouvé, pour le rapport du travail dépensé à la chaleur dégagée dans une machine magnéto-électrique, des nombres qui varient de 321 à 571, on pourrait soutenir qu'il aurait dû en conclure qu'*il n'y avait pas* de rapport constant entre les deux quantités. L'injustice de pareilles conclusions est sans doute évidente; mais celle des critiques adressées de divers côtés à M. Mayer ne l'est guère moins à nos yeux. Le mérite d'aucun des trois inventeurs dont nous venons de rappeler les noms ne peut légitimement être sacrifié à celui des autres. V.)

mes déterminations, et j'obtins des résultats à la fois plus exacts que les premiers et entièrement favorables au nouveau principe.

Dans le même temps je m'efforçai de donner au nouveau principe une forme mathématique qui me permît de le comprendre dans la formule générale de la mécanique analytique, par laquelle on traite tous les autres problèmes physiques; je le fis tout autrement que les physiciens qui m'avaient précédé et qui avaient tous suivi la voie ouverte par Carnot, et j'ai toujours été très-satisfait du résultat auquel ces recherches m'ont conduit, du jour qu'elles ont jeté sur la formule générale dont je viens de parler, et de la connexion simple, claire, exacte et féconde qu'elles ont établie entre les diverses forces de la nature.

Les résultats de ces expériences et de ces investigations furent, en 1847, communiqués à l'Association des Naturalistes réunie à Copenhague, et imprimés dans les Mémoires de cette Société; ils furent présentés plus tard à la Société Royale des Sciences, qui les a fait aussi imprimer dans ses *Transactions*, partie en 1848, partie en 1850.

L'année suivante (1851), je présentai à la Société Royale un travail sur la puissance de la vapeur, où, en prenant pour base le nouveau principe, je traitais les problèmes relatifs à la machine à vapeur suivant une méthode qui diffère entièrement de celle qu'avait employée Pambour, et que des auteurs plus récents ont adoptée, à l'exemple de Sadi Carnot et de M. Clapeyron, mais qui n'est, je crois, ni moins exacte ni moins instructive.

Le dernier Mémoire sur ce sujet que j'aie envoyé à notre Société Royale contient une *Recherche physique de la relation générale qui existe entre les puissances intellectuelles et les forces de la nature*.

Dans ce Mémoire, qui est inséré aux *Transactions* de la Société pour l'année 1856, je me suis efforcé de montrer que le nouveau principe de la perpétuité des forces de la

nature avait pénétré si profondément dans toutes les branches de la philosophie naturelle, qu'il n'était guère douteux qu'il ne contînt une loi applicable à la nature entière, et peut-être une des lois les plus grandes et les plus fécondes qui nous soient connues.

La première conclusion que j'aie tiré du nouveau principe est la suivante : *De même qu'aucune puissance ne se perd dans la nature, de même aucune puissance ne peut se développer qu'aux dépens de quelque autre puissance.* Mais si l'on accepte la célèbre hypothèse de Kant et de Laplace, suivant laquelle l'état initial donné au monde par le Créateur serait celui d'un fluide élastique extrêmement subtil, tournant autour d'un axe, contenant tous les éléments chimiques dans ses diverses parties, mais sans qu'il existât entre ces diverses parties d'autre liaison que celle qui résultait de leur gravitation réciproque, le nouveau principe permet de remonter plus haut que Kant et Laplace, et de supposer qu'à l'origine la matière n'avait aucune des propriétés qui caractérisent les éléments chimiques, sinon celle d'être soumise à la force de gravitation. En effet, il résulte évidemment du nouveau principe qu'aucune condensation du fluide ne pouvait avoir lieu sans qu'il se développât une quantité d'énergie (force vive) égale au travail de la gravité ; et comme l'énergie ne peut se perdre, on peut supposer que l'énergie ainsi engendrée est apparue sous la forme d'électricité ou d'affinité chimique, et qu'elle a d'ailleurs varié en quantité comme en qualité avec la situation de la matière dans le globe universel ; en même temps qu'avait lieu cette conversion d'énergie en affinité chimique, on peut supposer que le globe universel s'est divisé en un grand nombre de globes plus petits dans un état de fluidité plus ou moins complète.

Aussitôt que les divers éléments chimiques sont venus à se rencontrer, l'action chimique a commencé et la température a dû s'élever considérablement ; mais comme la tem-

pérature et la pression pouvaient être très-différentes d'un point à l'autre, il est possible de comprendre comment s'est produite, par exemple, la variété des minéraux qui constituent l'écorce terrestre, et qui devaient nécessairement la constituer pour que la vie des êtres organisés fût possible. Durant ces grandes préparations par lesquelles la terre s'adaptait à la vie dont elle devait un jour être le support, une grande partie des forces chimiques s'est convertie en chaleur; une partie de cette chaleur s'est conservée dans la terre et maintient la température de la surface à peu près constante (1).

En même temps que les substances matérielles perdaient l'état caractérisé par des affinités violentes, la surface de la terre passait de l'état fluide à l'état solide et devenait le soutien de la vigoureuse végétation qui est apparue aussitôt que le sol a été mis en état d'offrir aux plantes les forces qui convenaient au type idéal de chaque plante individuelle. Mais si l'on se rappelle qu'il n'y a pas de force perdue et qu'il n'y a pas de force qui naisse de rien, il est clair que les plantes ont été un nouveau champ d'activité offert aux diverses forces, et qu'à partir de ce moment les forces ont pu revêtir les formes qui donnent naissance à chaque plante individuelle.

Après que la végétation eut préparé la surface de la terre d'une manière suffisante à l'entretien de la vie animale, nous voyons qu'il a été créé des êtres animés vivant aux dépens des plantes, c'est-à-dire aux dépens de l'énergie ac-

---

(1) Ce dernier membre de phrase manque de clarté et paraît impliquer une erreur assez grave au sujet de l'influence que la chaleur propre du globe terrestre peut exercer sur la température de sa surface. Mais comme la lettre de M. Colding, écrite par lui en danois, a été d'abord traduite en anglais, et que c'est sur cette première traduction que la nôtre est faite, il est plus que probable que dans cette double interprétation successive la pensée de l'auteur, relative à certains points de détail, a dû s'altérer sensiblement. La même remarque s'applique à plusieurs passages des paragraphes suivants. (V.)

cumulée en elles ; comme c'est là un fait certain, je crois qu'on ne peut douter qu'à partir de ce moment les puissances de la nature ont été capables non-seulement d'entretenir la vie végétale et de prendre les formes appropriées au type idéal de chaque plante individuelle, mais encore d'entretenir la vie animale par l'intermédiaire de la vie végétale et de donner à chaque animal individuel sa forme, son activité, sa force, son énergie caractéristiques ; car il faut bien accorder que ni les plantes ni les animaux ne peuvent tirer de rien leurs puissances. Peu à peu de nouveaux animaux, vivant aux dépens des premiers, ont été créés, et les hommes enfin ont été créés par Dieu les derniers de tous. Mais de même qu'on doit accorder que toute plante, tout animal, en un mot toute chose créée par Dieu est créée comme une partie nécessaire d'un tout coordonné, on doit accorder également que la vie humaine n'a été possible que lorsque la terre a été suffisamment préparée et cultivée par la vie végétale et la vie animale ; que les puissances intellectuelles de l'homme ne sont que de nouvelles formes des puissances de la nature ; que la pensée elle-même est un travail intellectuel qui réclame son aliment (*its nourishment*) comme tout autre travail ; et que nous ne pouvons nous tromper si nous considérons la vie intellectuelle comme la forme des forces naturelles sous laquelle elles prennent conscience d'elles-mêmes, de leur existence et de leur vie, et arrivent à comprendre cette puissance spirituelle, immatérielle et intellectuelle de Dieu, qui guide la nature dans sa marche vers son état final de vie intellectuelle.

Lorsqu'on suit les puissances de la nature dans leur développement depuis leur état originel, où elles sont étroitement et intimement liées à la matière, jusqu'à ce qu'elles apparaissent indépendamment de la matière, comme des puissances libres et intellectuelles, il est intéressant de remarquer non-seulement que, par l'action *directe* des forces électriques, chimiques, magnétiques et mécaniques, la

quantité de force vive s'accroît constamment aux dépens de la quantité d'énergie inhérente à la matière, mais encore que la même loi subsiste dans tous les arrangements par lesquels nous obligeons les forces à travailler en sens contraire de leur tendance naturelle; par exemple, lorsque nous élevons un poids, lorsque nous séparons les éléments dont un composé minéral est formé, puisqu'il est toujours nécessaire de dépenser plus de puissance qu'on n'en recueille, et que le surplus de la puissance dépensée est toujours mis en liberté à l'état de force vive. Par conséquent, l'action directe des forces naturelles est de se délivrer de leur connexion intime avec la matière; toutes les fois que nous les contraignons d'agir en opposition à cette loi, nous ne faisons que préparer un état qui sera ultérieurement détruit; nous pouvons jusqu'à un certain point contrarier l'action directe et naturelle des forces, mais nous ne pouvons l'arrêter. Ce principe étant une loi générale des forces chimiques ou électriques, magnétiques ou mécaniques, il n'y a pas de raison de croire qu'il ne soit pas une loi générale de toutes les forces de la nature.

Si maintenant on se rappelle que la vie intellectuelle a commencé avec la vie des hommes;

Que les hommes n'ont pas apparu, et que leur existence doit, par conséquent, être supposée avoir été impossible sur la terre, avant que cette planète eût été suffisamment cultivée par de nombreux animaux;

Qu'un grand nombre de ces animaux n'a pu vivre avant que d'autres animaux, vivant de végétaux uniquement, eussent préparé la terre pour eux;

Que ces animaux eux-mêmes n'ont pu exister qu'au moment où le terrain a été suffisamment préparé par les plantes;

Que certainement bien des plantes n'ont pu vivre avant que d'autres plantes leur eussent préparé le terrain;

Qu'aucune plante enfin n'aurait pu vivre si un terrain

n'avait été antérieurement préparé et cultivé pour elle par les forces chimiques;

Enfin, que cette action des forces chimiques n'aurait pu avoir lieu si les forces chimiques n'avaient été appelées à l'existence par l'énergie originelle de la force de gravitation;

Si, je le répète, on se rappelle tout ce qui précède, on ne peut manquer d'être frappé d'une chose : c'est qu'il a été non-seulement nécessaire que le terrain fût préparé et cultivé avant que des hommes pussent vivre sur la terre, mais qu'il n'a pas été moins nécessaire que les forces elles-mêmes fussent préparées et cultivées avant qu'elles pussent prendre la forme de vie intellectuelle.

Mais s'il en est ainsi, il est satisfaisant de voir que le principe de la perpétuité de l'énergie nous conduit à cette conclusion : que la vie intelligente de l'homme doit être une vie intelligente immortelle (*an intelligent life for ever*).

SUR LE DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE PAR LES SELS DE MAGNÉSIE;

PAR M. ROBERT WARINGTON.

Traduit par M. Brassier.

On trouve continuellement dans la nature l'acide phosphorique associé à l'oxyde de fer et souvent à l'alumine C'est à cet état qu'on le rencontre dans le sol, dans les coprolithes et autres phosphates naturels, ainsi que dans un grand nombre de produits animaux et végétaux. La détermination exacte de l'acide phosphorique en présence du fer et de l'alumine est donc un problème qui se présente fréquemment, et dont l'importance en économie rurale est considérable.

Le plus souvent on emploie un procédé qui consiste à séparer la silice par la méthode ordinaire, puis à précipiter la chaux par l'oxalate d'ammoniaque dans une solution faiblement acidulée par l'acide acétique ou oxalique. On filtre après concentration, on traite par l'acide tartrique, et enfin on ajoute un sel de magnésie et un excès d'ammoniaque. Si l'on a employé une quantité suffisante d'acide tartrique, l'oxyde de fer et l'alumine restent en totalité dans la liqueur, et tout l'acide phosphorique est précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

A la première vue, ce procédé paraît répondre parfaitement au but proposé. En réalité, il renferme une grave cause d'erreur, car, dans certaines circonstances, ainsi que me l'a indiqué le Dr Vœlker, il se précipite un tartrate de magnésie en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien. Suivant Rose, les sels de magnésie, additionnés d'acide tartrique, ne sont pas précipités par l'ammoniaque (1). L'expérience montre cependant que cela n'est vrai que lorsqu'on emploie les réactifs dans certaines proportions. Si l'on prend une solution formée de chlorure de magnésium et de chlorhydrate d'ammoniaque, qu'on la rende fortement ammoniacale (on doit mettre une quantité de sel ammoniacal juste suffisante pour empêcher la précipitation de la magnésie) ; si l'on ajoute ensuite une petite quantité d'acide tartrique, on obtient, au bout d'un certain temps, un très-fort précipité de tartrate de magnésie. Néanmoins, si au lieu d'ajouter une petite quantité d'acide tartrique, on en emploie un grand excès, la solution, quoique rendue fortement ammoniacale, reste parfaitement claire. Au premier aspect cela peut paraître une anomalie. On explique cependant cette réaction en disant que le tartrate de magnésie d'abord formé est complétement soluble dans les sels ammoniacaux et particulièrement dans le tartrate d'ammo-

---

(1) GMELIN, *Cavendish Society Edinburgh*, vol. X, p. 290.

niaque. Voilà pourquoi, en ajoutant un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque à la solution magnésienne, on prévient toute formation de précipité comme par l'addition d'un excès d'acide tartrique.

Le précipité de tartrate de magnésie a le même aspect que le phosphate ammoniaco-magnésien. Il se forme lentement, il est blanc et cristallin, il est longtemps en suspension et se dépose à la longue en croûte cristalline très-dure sur les parois du vase. Il est peu soluble dans l'eau ammoniacale et se dissout aisément dans une solution bouillante de chlorure d'ammonium. Je n'ai point eu l'occasion de déterminer avec précision la constitution de ce tartrate. Une détermination approximative de la magnésie contenue dans ce corps m'a appris qu'il contient 3 ou 4 équivalents de base pour 1 d'acide. Une analyse ultérieure de cette substance offrirait peut-être quelque intérêt.

La somme d'erreurs possibles, provenant de la détermination de l'acide phosphorique en présence du tartrate de magnésie, dépend d'abord de la proportion de sel ammoniacal nécessaire pour assurer la dissolution complète de ce sel. Un grand nombre d'expériences ont montré que, sur ce point, les proportions varient considérablement avec l'état de dilution de la liqueur et la quantité d'ammoniaque libre, et qu'en somme les conditions dans lesquelles un précipité de tartrate magnésien se forme ne sont pas rares à rencontrer dans la méthode ordinaire.

Ces conditions sont : 1° l'emploi d'un grand excès de sel magnésien ; 2° l'état de dilution de la liqueur ; 3° la présence d'une grande quantité d'ammoniaque libre. Toutes ces causes d'erreurs existent très-probablement dans la pratique actuelle.

Dans ces circonstances, j'ai trouvé que l'acide citrique, de même que l'acide tartrique, prévient très-bien la précipitation du fer et de l'alumine ; et il m'a semblé intéressant d'étudier sa manière de se comporter avec la magnésie.

Beaucoup d'expériences ont donc été entreprises à cette fin et avec un plein succès. On mêla en diverses proportions des dissolutions de chlorure de magnésium, d'acide citrique et d'ammoniaque. Dans aucun cas on n'eut le plus léger précipité. C'est, on le voit, une difficulté résolue, et nous ne pouvons que recommander la substitution de l'acide citrique à l'acide tartrique. De cette manière on évite les causes d'erreurs, et, sans rendre l'opération plus longue, on n'a pas à craindre la précipitation d'un sel autre que le phosphate ammoniaco-magnésien. L'acide citrique sera employé surtout dans les analyses dans lesquelles les conditions favorables à la précipitation du tartrate de magnésie se rencontrent le plus souvent.

Il est à peine nécessaire d'ajouter que, lorsqu'on emploie l'acide citrique au lieu de l'acide tartrique, pour prévenir la précipitation de l'oxyde de fer, on doit en ajouter une quantité telle, que la solution rendue ammoniacale ait une légère teinte jaune-verdâtre; si on a employé une quantité moindre d'acide citrique, et si la solution est jaune, orangé ou rougeâtre, le phosphate ammoniaco-magnésien peut être sensiblement souillé d'oxyde de fer.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Faits pour servir à l'histoire de l'acide lactique; par M. J. Wislicenus (1).

1° *Synthèse de l'acide paralactique.* — Lorsqu'on chauffe, en vase clos, au bain-marie, la monochlorhydrine du glycol (2)

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O,\\Cl,\end{matrix}$$

avec une solution alcoolique de cyanure de potassium pur, il se forme du chlorure de potassium et la monocyanhydrine du glycol. En même temps il se forme une quantité notable de produits de décomposition bruns. La réaction terminée, on traite le tout par l'alcool absolu qui laisse du chlorure de potassium et une matière brune visqueuse. On évapore la solution, et on reprend par une petite quantité d'alcool absolu qui abandonne de nouveau une matière brune. Après avoir répété ce traitement un certain nombre de fois, en employant de l'alcool éthéré, on obtient une petite quantité d'une matière sirupeuse jaune, presque inodore, et qui répand, lorsqu'on la chauffe, une odeur d'oignons. C'est la monocyanhydrine du glycol

$$\left.\begin{matrix}C^2H^4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O.\\C\,Az.\end{matrix}$$

On peut obtenir le même corps en chauffant, pendant quelques heures, au bain d'huile, de 140 à 150 degrés, un mélange de sulfo-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. CXXVIII, p. 1 (nouvelle série, t. LII); octobre 1863.

(2) L'auteur nomme ce composé *chlorure d'éthylène monohydraté.*

glycolate de baryte avec du cyanure de potassium, et épuisant la masse par l'alcool absolu.

Lorsqu'on chauffe la monocyanhydrine du glycol avec de la soude caustique, qu'il convient d'ajouter par petites portions, il se dégage de l'ammoniaque et il se forme du lactate de sodium. Pour isoler ce sel, on neutralise la liqueur alcaline par l'acide carbonique, on évapore au bain-marie et on épuise le résidu par l'alcool absolu. Il reste un produit sirupeux dont on sépare l'acide lactique en ajoutant un excès, aussi petit que possible, d'acide chlorhydrique, évaporant et épuisant le résidu par l'éther. Celui-ci laisse, par l'évaporation, de l'acide lactique qu'on débarrasse de quelques traces d'acide chlorhydrique par le carbonate d'argent et l'hydrogène sulfuré. Cet acide forme avec l'oxyde de zinc un sel soluble dans l'eau et dans l'alcool, cristallisable et offrant la composition du paralactate de zinc

$$C^3H^5ZnO^3 + H^2O.$$

Mais, indépendamment de ce sel, il se forme une petite quantité d'un autre sel de zinc moins soluble dans l'eau et dans l'alcool et qui est du lactate de zinc ordinaire.

La réaction qui donne naissance à l'acide lactique, par l'action de la soude sur le glycol monocyanhydrique, est exprimée par l'équation

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ CAz \end{matrix}}_{\text{Glycol monocyanhydrique.}} + KHO + H^2O$$

$$= AzH^3 + \underbrace{\left.\begin{matrix} \left[\left.\begin{matrix} CO.C^2H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O\right] \\ Na \end{matrix}\right\} O}_{\text{Lactate de sodium.}} \quad (1)$$

Il semble résulter de ce qui précède que l'acide éthylène-lactique est identique avec l'acide paralactique ou sarkolactique.

---

(1) Cette réaction correspond à celle de la potasse sur le glycol dicyan-

Les expériences suivantes montrent qu'il existe entre ce dernier acide et l'acide lactique ordinaire la même relation qu'entre l'oxyde d'éthylène et l'aldéhyde, la liqueur des Hollandais et le chlorure d'éthylidène.

Synthèse de l'acide lactique ordinaire. — En dirigeant un courant d'acide chlorhydrique à travers un mélange d'alcool et d'aldéhyde, MM. Wurtz et Frapolli ont obtenu, comme on sait, une chloréthyline d'éthylidène,

$$\begin{array}{c}\left.\begin{array}{l}C^2H^4\\C^2H^5\end{array}\right\}O,\\ Cl\end{array}$$

que l'auteur nomme « chlorure d'éthylidène-monéthyloxyde. » On pouvait espérer que ce corps donnerait, par double décomposition avec le cyanure de potassium, le cyanure correspondant,

$$\begin{array}{c}\left.\begin{array}{l}C^2H^4\\C^2H^5\end{array}\right\}O,\\ CAz\end{array}$$

et que celui-ci se dédoublerait, par l'action des alcalis, en ammoniaque et en éthyl-lactate,

$$\underbrace{\begin{array}{c}\left.\begin{array}{l}C^2H^4\\C^2H^5\end{array}\right\}O\\ CAz\end{array}}_{\text{Cyanéthyline d'éthylidène.}} + KHO + H^2O = AzH^3 + \underbrace{\left.\begin{array}{c}\left[\begin{array}{c}CO\\ \left.\begin{array}{l}C^2H^4\\C^2H^5\end{array}\right\}O\end{array}\right]\\ K\end{array}\right\}O}_{\text{Éthyl-lactate de potassium.}}$$

---

hydrique ou dicyanure d'éthylène et qui donne de l'acide succinique, d'après M. Maxwell Simpson.

$$\underbrace{C^2H^4.2CAz}_{\text{Dicyanure d'éthylène.}} + 2KHO + 2H^2O$$

$$= 2AzH^3 + \underbrace{\left.\begin{array}{r}[2CO.C^2H^4]\\ K^2\end{array}\right\}O^2}_{\text{Succinate de potassium.}}$$

(A. W.)

On n'a pas réussi à obtenir à l'état de pureté le cyanure dont il s'agit. Mais en faisant bouillir le produit brut de la réaction précédente, préalablement desséché au bain-marie, et repris par l'alcool absolu, avec de la potasse alcoolique, on a observé un dégagement d'ammoniaque. La réaction terminée, on a saturé l'excès d'alcali par de l'acide carbonique, on a évaporé à siccité, et on a repris le résidu par l'alcool absolu. Celui-ci a extrait un sel de potasse déliquescent qui a été converti en sel de chaux. Pour cela on a ajouté de l'acide sulfurique à la solution alcoolique. On a filtré et on a agité la solution avec un lait de chaux. Le sel de calcium a cristallisé en mamelons, comme le lactate. La quantité de calcium qu'il renfermait était intermédiaire entre celle que contient le lactate et celle que renferme l'éthyl-lactate. Pour séparer ces sels l'un de l'autre, on a transformé le sel de chaux en sel de zinc.

On a obtenu un sel de zinc possédant exactement la forme cristalline, la solubilité et la composition du lactate de zinc ordinaire :

$$2\,\mathrm{C}^3\mathrm{H}^5\mathrm{Zn}\Theta^3 + 3\mathrm{H}^2\Theta.$$

Les cristaux de ce sel étaient imprégnés d'une eau mère sirupeuse, formée par un sel de zinc plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que le lactate, et qui était probablement l'éthyl-lactate de zinc. Mais l'auteur n'a pas établi ce fait avec certitude. Il fait remarquer que le lactate ordinaire est le produit principal de la réaction de la potasse sur la chloréthyline d'éthylidène, réaction qui aurait dû donner de l'éthyl-lactate, et qui n'est pas complétement expliquée.

La synthèse de l'acide lactique ordinaire s'accomplit d'une manière plus nette par la réaction de l'aldéhyde, de l'acide prussique et de l'acide chlorhydrique, lorsqu'on abandonne le mélange de ces trois corps pendant longtemps à lui-même. On a enfermé dans un flacon de verre bien bouché un mélange de 16 grammes d'aldéhyde, de 10 grammes d'acide prussique anhydre et de 64 grammes d'acide chlorhydrique à 22 degrés. Le mélange a laissé déposer pendant quinze jours des cristaux de sel ammoniac; il s'est formé de l'acide lactique et, par l'action secondaire de l'a-

cide chlorhydrique sur l'acide prussique, de l'acide formique

$$\underbrace{\mathrm{C^2H^4.O}}_{\substack{\text{Aldéhyde}\\ \text{(oxyde}\\ \text{d'éthylidène)}}} + \underbrace{\mathrm{HCAz}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{prussique.}}} + \mathrm{HCl} + 2\mathrm{H^2O}$$

$$= \underbrace{\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix}\mathrm{CO} \\ \left.\begin{matrix}\mathrm{C^2H^4} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\end{matrix}\right] \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\mathrm{O}}_{\text{Acide lactique.}} + \mathrm{AzH^4Cl}.$$

La quantité d'acide lactique ainsi formée est d'ailleurs peu considérable. Avec les proportions ci-dessus indiquées on n'a obtenu que $2^{gr},5$ de lactate de zinc pur (1).

L'auteur tire de ses expériences synthétiques cette conclusion : que l'acide lactique ordinaire renferme les éléments de l'aldéhyde, c'est-à-dire le radical éthylidène, tandis que l'acide paralactique renferme les éléments de l'éthylène. Le premier est l'acide éthylidène-lactique, le second l'acide éthylène-lactique.

Synthèse de l'acide lactique; par M. E. Lippmann (2).

Le gaz chloroxycarbonique se fixe directement sur l'éthylène et forme du chlorure de lactyle

$$\mathrm{COCl^2 + C^2H^4 = C^3H^4OCl^2}.$$

La combinaison s'effectue au soleil et aussi, quoique lentement, à la lumière diffuse. Le produit est un liquide oléagineux que l'eau décompose avec formation d'acide chlorhydrique et d'acide chloro-

---

(1) Ce procédé de synthèse se rapproche beaucoup de celui qui a été décrit par M. Strecker. On sait qu'en faisant réagir de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'acide prussique et d'aldéhyde, ce chimiste a obtenu de l'alanine, qu'il a transformée ensuite par l'action de l'acide nitreux en acide lactique. (A. W.)

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 81 (nouvelle série, t. LIII); janvier 1864.

propionique. On sait que telle est l'action de l'eau sur le chlorure de lactyle. L'auteur a préparé le chloropropionate d'argent et le chloropropionate de barium,

$$C^3H^4ClBaO^2,$$

qu'il a analysé. Une portion de ce sel a été convertie en lactate par l'action prolongée de l'eau de baryte, et le lactate obtenu a été transformé en lactate de zinc. Il paraissait identique avec le paralactate de zinc. (*Voir* le Mémoire précédent.)

Lorsqu'on introduit de l'amylène dans un ballon rempli de gaz chloroxycarbonique, on observe une réaction immédiate qui donne lieu à à la formation de vapeurs blanches et d'un liquide irritant, doué d'une odeur de moutarde. On peut le séparer par distillation fractionnée de l'excès d'amylène et d'une petite quantité de chlorure d'amylène. Il bout entre 90 et 100 degrés. L'analyse qui en a été faite rend probable que ce corps constitue le chlorure de leucyle

$$C^6H^{10}OCl^2.$$

Il se forme par la fixation du gaz chloroxycarbonique sur l'amylène

$$COCl^2 + C^5H^{10} = C^6H^{10}OCl^2.$$

Lorsqu'on le traite par l'eau, il se décompose en amylène, acide chlorhydrique et acide carbonique

$$C^6H^{10}OCl^2 + H^2O = 2ClH + CO^2 + C^5H^{10}.$$

Une petite quantité se dédouble avec formation d'acide chlorhydrique et d'un acide organique qui est probablement l'acide leucique.

Sur la cyancarbamide et l'acide dicyanique;
par M. Th. Poensgen (1).

La cyanurée ou cyancarbamide se forme par l'action de l'iodure

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVIII, p. 339 (nouvelle série, t. LII); décembre 1863.

de cyanogène sur l'urée

$$\underbrace{Az^2\begin{cases}CO\\H^2\\H^2\end{cases}}_{\text{Urée.}} + ICy = \underbrace{Az^2\begin{cases}CO\\CAz.H\\H^2\end{cases}}_{\text{Cyanurée.}} + HI$$

Pour obtenir ce corps on fait réagir de l'iodure de cyanogène sur l'urée, pendant deux jours, à la température de 140 à 150 degrés, jusqu'à ce que la masse se soit transformée en une bouillie épaisse. Pour 30 grammes d'urée on prend 70 grammes d'iodure de cyanogène. Ce dernier est préparé en ajoutant une solution aqueuse d'iodure de potassium à 125 grammes d'iode, jusqu'à ce que la couleur de l'iode ait disparu, et en agitant la masse blanche avec de l'éther. On verse la solution éthérée dans un ballon où se trouve l'urée et on chasse l'éther par l'évaporation.

La réaction terminée, on traite le produit par une grande quantité d'eau chaude, et on enlève l'excès d'iode par une solution d'acide sulfureux ou par l'hyposulfite de soude. La cyanurée reste sous forme d'une poudre blanche. En employant les proportions ci-dessus indiquées on n'en obtient que 5 ou 6 grammes.

La cyanurée est insoluble dans l'eau et n'est point décomposée par ce liquide à une haute température. Les acides concentrés et les alcalis la dissolvent et la laissent déposer de nouveau, lorsqu'on ajoute de l'eau. Les alcalis bouillants la dédoublent en acide carbonique et en ammoniaque

$$Az^2\begin{cases}CO\\CAz.H\\H^2\end{cases} + 3H^2O = 2CO^2 + 3AzH^3.$$

Lorsqu'on chauffe la cyanurée dans un tube scellé, avec de l'hydrate de baryte, de 130 à 140 degrés, il se forme, indépendamment du carbonate d'ammoniaque, le sel de baryte d'un acide

$$C^2Az^2H^2O^2 = Az^2\begin{cases}CO\\CO\\H^2\end{cases}$$

$$\mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\text{Ȼ}\Theta\\ \text{Ȼ}\,\mathrm{Az.H}\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right. + \mathrm{H^2}\Theta = \mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\text{Ȼ}\mathrm{O}\\ \text{Ȼ}\Theta\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right. + \mathrm{AzH^3}$$

La cyanurée résiste à l'action de la chaleur : elle se sublime au rouge.

Lorsqu'on la délaye dans environ dix fois son volume d'eau et qu'on dirige dans la liqueur chaude de l'acide nitreux, il se dégage de l'azote et il se forme le même acide que celui qui prend naissance sous l'influence de la baryte

$$2\left[\mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\text{Ȼ}\,\mathrm{Az.H}\\ \text{Ȼ}\Theta\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right.\right] + \mathrm{Az^2}\Theta^3 = 2\left[\mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\text{Ȼ}\Theta\\ \text{Ȼ}\Theta\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right.\right] + \mathrm{H^2}\Theta + \mathrm{Az^4}.$$

Cet acide est polymère de l'acide cyanique et l'auteur le nomme *dicyanique*

$$\mathrm{Az^2}\left\{\begin{array}{l}\text{Ȼ}\Theta\\ \text{Ȼ}\Theta\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right. = \text{Ȼ}^2\mathrm{Az^2H^2}\Theta^2 = 2\,\text{Ȼ}\,\mathrm{AzH}\Theta.$$

Pour l'isoler, on évapore à siccité la liqueur verdâtre qui résulte de l'action de l'acide azoteux. On reprend le résidu par l'eau et on concentre la solution au bain-marie.

On obtient alors de beaux cristaux assez durs, doués d'un éclat soyeux, ordinairement colorés en jaune clair, plus rarement incolores. Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques qui présentent presque l'apparence de rhomboèdres. Ils renferment de l'eau de cristallisation, et offrent une composition représentée par la formule

$$\left.\begin{array}{r}\text{Ȼ}^2\mathrm{Az^2}\\ \mathrm{H^2}\end{array}\right\}\Theta^2 + 3\mathrm{HO}\ (1).$$

Ils s'effleurissent à l'air. L'acide dicyanique ainsi obtenu est presque insoluble dans l'eau froide. Il se dissout facilement et sans

(1) $\mathrm{HO} = 9$.

altération dans les acides oxygénés. Il se dédouble sous l'influence des alcalis en acide carbonique et en ammoniaque.

$$\left.\begin{matrix} C^2 Az^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2H^2O = CO^2 + 2AzH^3.$$

Lorsqu'on chauffe l'acide dicyanique, il se convertit en acide cyanique, à peu près à la même température que l'acide cyanurique.

L'acide dicyanique est un acide bibasique capable de former des sels acides et des sels neutres. De même que l'acide cyanurique, il ne paraît pas former des sels neutres avec les alcalis. Les dicyanates alcalins sont très-solubles dans l'eau. Le sel ammoniacal est cristallin.

Le dicyanate de baryum

$$\left.\begin{matrix} C^2 Az^2 \\ HBa \end{matrix}\right\} O^2 + Aq\ (1).$$

se précipite sous forme de lamelles dérivées du type rhomboïdal oblique, lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte à une solution d'acide dicyanique dans l'ammoniaque. Ce sel est identique avec celui qui se forme par l'action de l'eau de baryte sur la cyanurée.

Le dicyanate monoargentique

$$\left.\begin{matrix} C^2 Az^2 \\ HAg \end{matrix}\right\} O^2$$

se précipite sous forme d'une poudre amorphe, lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une solution neutre ou faiblement ammoniacale de dicyanate d'ammoniaque. Lorsqu'on dissout ce sel dans l'acide nitrique et qu'on neutralise par l'ammoniaque, on obtient un précipité blanc amorphe de dicyanate diargentique

$$\left.\begin{matrix} C^2 Az^2 \\ Ag^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Ce corps est entièrement insoluble dans l'eau.

---

(1) Aq = HO = 9.

Il résulte de ce qui précède que l'acide dicyanique possède exactement la constitution qu'on attribuait autrefois à l'acide fulminique.

Sur les acides citramalique et citratartrique;
par M. L. Carius (1).

L'auteur a montré précédemment (2) que l'acide monochlorocitramalique, qui se forme par l'addition directe de l'acide hypochloreux sur l'acide citraconique, se convertit par l'action de l'hydrogène naissant en un acide homologue avec l'acide malique et par l'action des alcalis en un acide homologue avec l'acide tartrique. Les deux nouveaux acides, qu'il nomme citramalique et citratartrique, prennent naissance en vertu des réactions suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^5H^4Cl\Theta^2}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Acide monochlorocitramalique.}} + \mathrm{H^2} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^5H^5\Theta^2}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3}_{\text{Acide citramalique.}} + \mathrm{Cl\,H}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^5H^4Cl\Theta^2}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^2}_{\text{Acide monochlorocitramalique.}} + \mathrm{H^2\Theta} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathrm{C^5H^4\Theta^2}\\ \mathrm{H^4}\end{matrix}\right\}\Theta^4}_{\text{Acide citratartrique.}} + \mathrm{Cl\,H}.$$

L'objet de ce Mémoire est l'étude des nouveaux acides.

Pour préparer l'acide citramalique, on chauffe une solution au $\frac{1}{10}$ d'acide monochlorocitramalique avec du zinc métallique aussi longtemps qu'il se dégage de l'hydrogène. Au besoin on ajoute une certaine quantité d'acide chlorhydrique et l'on prolonge la digestion avec le zinc. On neutralise ensuite la liqueur avec l'ammoniaque; on l'étend de beaucoup d'eau et on la précipite exactement par l'acétate de plomb. On lave le précipité, on le délaye dans l'eau et on le décompose par l'hy-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 159 (nouvelle série, t. LIII); février 1864.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 112.

drogène sulfuré. On évapore au bain-marie la liqueur séparée du sulfure de plomb, et on dissout le résidu à plusieurs reprises dans de petites quantités d'eau en évaporant chaque fois la solution jusqu'à ce que le produit soit exempt d'acide chlorhydrique. L'acide qui reste, après ces traitements, est purifié par digestion avec le charbon animal. Il reste après l'évaporation de la solution, sous forme d'un sirop incristallisable qui se dessèche, par une longue exposition dans le vide, en une masse amorphe transparente, et qui se résout par l'exposition à l'air en un liquide épais. Il paraît être optiquement inactif. L'acide fond au dessus de 100 degrés et donne à 130 degrés environ un produit de distillation aqueux et très-acide. Le résidu noircit et se solidifie à environ 160 degrés. L'acide contenu dans le liquide distillé montre les réactions de l'acide citraconique, qui se forme avec l'acide citramalique comme l'acide fumarique avec l'acide malique.

$$C^5H^8O^5 - H^2O = C^5H^6O^4.$$

Parmi les sels de l'acide citramalique, on ne peut préparer facilement que ceux qui renferment 2 atomes de métal. Les sels acides paraissent être amorphes. L'auteur décrit le citramalate de potassium,

$$C^5H^6K^2O^5,$$

le citramalate d'ammonium, celui de baryum,

$$C^5H^6Ba^2O^5 + H^2O,$$

ceux de plomb

$$C^5H^6Pb^2O^5 \quad \text{et} \quad C^5H^6Pb^2O^5, PbHO,$$

et celui d'argent.

Acide citratartrique. — Pour obtenir cet acide on ajoute de l'hydrate de baryte à une solution de monochlorocitramalate de baryum (1), préalablement débarrassé de mercure par l'hydrogène sulfuré, et on évapore à siccité à 100 degrés. Dans le cas où le produit renfermerait encore de l'acide chlorocitramalique, il faudrait le re-

(1) *Voir* pour la préparation de ce sel *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX, p. 116.

prendre par l'eau et évaporer de nouveau. Le résidu ne se dissout que partiellement dans l'eau ; car le citratartrate de baryum est très-peu soluble dans la liqueur alcaline. On traite ce sel de baryte par une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour le décomposer entièrement ; on chauffe pendant quelque temps, on filtre et l'on précipite exactement le reste du baryum par l'acide sulfurique. On évapore la solution à siccité et on répète cette opération à plusieurs reprises, pour chasser entièrement l'acide chlorhydrique. La solution décolorée par le charbon animal abandonne l'acide citramalique, par l'évaporation à une douce chaleur ou dans le vide, sous forme d'une masse transparente amorphe déliquescente. Il fond au-dessus de 100 degrés, laisse dégager ensuite des vapeurs acides et se charbonne. Lorsqu'on neutralise la solution de l'acide avec du carbonate de potassium ou de sodium, ou avec de l'ammoniaque, on obtient des sels à 2 équivalents de métal. Le sel de potassium seul cristallise et peut être obtenu sous forme de petites aiguilles courtes microscopiques. L'acétate de plomb forme un précipité floconneux blanc dans la solution de l'acide libre. Les chlorures de baryum, de calcium, de zinc, de cuivre ne précipitent pas les solutions neutres des citratartrates alcalins ; les sels de plomb et d'argent y forment des précipités blancs floconneux, solubles dans l'acide libre et dans la solution des sels alcalins. L'auteur décrit le citratartrarte de baryum

$$\mathrm{C^5H^6Ba^2O^6}$$

et celui de plomb,

$$\mathrm{C^5H^6Pb^2O^6, Pb^2O} \quad \text{ou} \quad \mathrm{C^5H^4Pb^4O^6, H^2O}.$$

Synthèse de l'amylglycol par l'eau oxygénée et l'amylène ; par M. L. Carius (1).

L'eau oxygénée, en solution chlorhydrique aussi concentrée que possible, réagit assez facilement sur l'amylène. Ce corps disparaît au bout de plusieurs semaines si l'on agite fréquemment, et

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 167 (nouvelle série, t. LIII) ; février 1864.

l'on perçoit une odeur très-forte de chlorhydrate d'oxyde d'amylène. Ce dernier corps peut être enlevé de la liqueur par l'éther. Si l'on débarrasse ensuite la liqueur d'acide chlorhydrique, par l'oxyde d'argent, et qu'on évapore dans le vide, il reste une liqueur épaisse, douée d'une odeur amère, et qui est de l'amylglycol. En effet, traitée par le sous-chlorure de soufre, elle s'est convertie en chlorhydrate d'oxyde d'amylène, qui possédait la propriété et la composition de ce corps. Cette expérience met hors de doute ce fait que l'eau oxygénée peut se fixer directement sur des carbures d'hydrogène pour former des glycols ou alcools diacides.

$$\underbrace{C^5H^{10}}_{\text{Amylène.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^5H^{12}O^2}_{\text{Amylglycol.}}$$

Sur les relations chimiques des corps nommés radicaux alcooliques; par M. C. Schorlemmer (1).

Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans de l'éthyle-amyle,

$$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\} = C^7H^{16},$$

dans lequel on a dissous une petite quantité d'iode, selon l'indication de M. H. Müller (2), le chlore est absorbé et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Si l'on interrompt l'opération avant que tout l'hydrocarbure soit attaqué et qu'on soumette le liquide à la distillation fractionnée, on obtient une quantité assez notable d'un produit bouillant à 150 degrés et une quantité plus petite d'un produit bouillant vers 190. Le premier est identique avec le chlorure d'heptyle

$$C^7H^{15}Cl,$$

déjà décrit par l'auteur. En effet, les deux corps possèdent la même composition et le même point d'ébullition. Chauffés avec le

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 243 (nouvelle série, t. LIII); février 1864.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVI, p. 199.

sulfhydrate de potassium, ils ont donné tous deux du sulfhydrate d'heptyle bouillant de 155 à 158 degrés.

Le produit chloré bouillant à 190 degrés possède la composition

$$C^7H^{14}Cl^2.$$

On peut l'envisager comme du chlorure d'heptyle chloré. Il paraît identique avec le chlorure d'œnanthylène de M. Limpricht, qui bout à 191 degrés.

L'amyle

$$C^{10}H^{22}$$

se comporte avec le chlore comme l'éthyle-amyle. Par distillation fractionnée de la liqueur chlorée, on peut en retirer une quantité assez notable d'un liquide bouillant à environ 200 degrés et possédant la composition

$$C^{10}H^{21}Cl.$$

L'auteur pense que l'hydrure de diamyle (point d'ébullition, 155 à 157 degrés), décrit par M. Wurtz, et l'hydrure de rutyle (point d'ébullition, 160 à 162 degrés), isolé par MM. Pelouze et Cahours, sont identiques avec l'amyle. Les dérivés monochlorés de ces hydrocarbures possèdent en effet, à peu de chose près, le même point d'ébullition. Le chlorure $C^{10}H^{21}Cl$, dérivé de l'hydrure de diamyle, bout, d'après M. Wurtz, de 190 à 200 degrés. Le chlorure de rutyle de MM. Pelouze et Cahours bout de 204 à 206 degrés.

L'auteur tire de ses expériences cette conclusion qu'il n'existe pas de différence chimique entre les hydrures et les corps nommés radicaux alcooliques, mais que ces hydrogènes carbonés ne présentent, au moins dans les termes supérieurs, que des relations d'isomérie physique.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. VERDET (1).

ANNALES DE POGGENDORFF. — Premier numéro de 1864.

Sur la concentration des rayons de chaleur et de lumière, et sur les limites de leur action; par M. Clausius (p. 1-44).

Ce Mémoire sera ultérieurement l'objet d'un extrait étendu ou d'une traduction.

De l'influence de la composition des liquides sur la valeur des constantes capillaires; par M. Wilhelmy (p. 44-64).

M. Wilhelmy pense que le rapport entre le poids d'un liquide soulevé par les forces capillaires et la longueur de la courbe de raccordement de la surface du liquide avec la surface de la paroi est, sinon une mesure exacte de la cohésion du liquide, au moins une fonction caractéristique de cette cohésion, et il examine si la composition chimique du liquide n'exercerait pas sur les valeurs de ce rapport une influence analogue à celle qu'elle exerce sur la température d'ébullition, qu'on regarde aussi en général comme une fonction de la cohésion du liquide. Il discute à ce point de

---

(1) Au moment où s'ouvre la quatrième série des *Annales de Chimie et de Physique*, on a jugé convenable de modifier le caractère de cette *Revue*. Au lieu d'insérer dans chaque numéro un extrait étendu d'un petit nombre de Mémoires ou Notes, on a pensé qu'il serait plus utile de publier à la fin de chaque volume des extraits *sommaires* de *tous* les travaux de physique publiés dans les principaux recueils scientifiques de l'étranger. Quelques-uns de ces travaux pourront, en raison de leur importance, être l'objet d'une analyse plus détaillée ou même d'une traduction, mais ces analyses ou traductions paraîtront dans le corps du journal, comme ont paru déjà la Note de M. Balfour Stewart et la Lettre de M. Colding. (V.)

vue quelques expériences qui lui sont personnelles, et les expériences beaucoup plus étendues de M. Mendéléeff (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L et LI) et de M. Bède (*Mémoires couronnés par l'Académie de Belgique*, XXX), et exprime les résultats de sa discussion dans les neuf propositions suivantes. Il appelle, pour abréger le discours, *coefficient de capillarité* le rapport qu'on vient de définir.

1° L'augmentation du nombre des atomes de carbone contenus dans une molécule organique élève la valeur du coefficient de capillarité.

2° L'augmentation du nombre des atomes d'oxygène élève la valeur du coefficient de capillarité.

3° L'augmentation simultanée du nombre des atomes de carbone et des atomes d'oxygène élève la valeur du coefficient de capillarité.

4° L'augmentation du nombre des atomes d'hydrogène abaisse la valeur du coefficient de capillarité.

5° L'augmentation du nombre des atomes d'oxygène, accompagnée d'une diminution du nombre des atomes d'hydrogène, élève la valeur du coefficient de capillarité.

6° L'introduction du chlore, du brome et de l'iode dans une molécule organique élève la valeur du coefficieut de capillarité.

7° Des liquides organiques d'un caractère chimique analogue, dont les molécules ne diffèrent les unes des autres que par un multiple de la molécule complexe CH^2 $(H = 1, C = 12)$, ont même coefficient de capillarité (exemple : alcools méthylique, éthylique, amylique; acides acétique, butyrique, valérianique; acétates de méthyle, d'éthyle et d'amyle; formiate, butyrate et valérianate d'amyle ; benzine, toluène, xylène, cymène; aldéhydes benzoïque et cuminique ; benzoates de méthyle et d'éthyle).

8° L'augmentation du nombre des atomes d'oxygène, accompagnée du gain ou de la perte d'un certain nombre d'atomes complexes CH^2, élève la valeur du coefficient de capillarité.

9° Les substances isomères n'ont le même coefficient de capillarité que si elles présentent un caractère chimique analogue.

M. Wilhelmy reconnaît lui-même que la plupart de ces règles souffrent quelques exceptions.

Sur la possibilité d'obtenir, entre de certaines limites, l'accord ou même la proportionnalité des appareils spectroscopiques; par M. F. Gottschalk (p. 64-101).

Des calculs non susceptibles d'analyse, et qui n'offrent d'ailleurs aucune difficulté, conduisent M. Gottschalk à la conclusion suivante : étant donnés divers spectroscopes, dont les prismes ont tous des angles réfringents à peu près égaux à 60 degrés, mais sont formés de matières aussi différentes que le flint de Fraunhofer et le flint de Faraday, on peut, en écartant diversement ces prismes de la position du minimum de déviation, obtenir des spectres où les distances réciproques des diverses raies soient à peu près dans le même rapport.

Quelques expériences sur la relation qui existe entre l'aimantation temporaire et l'intensité de la force magnétisante; par M. de Quintus Icilius (p. 125-142).

Dans la troisième partie de ses *Elektrodynamische Maassbestimmungen*, M. Weber a déduit de l'hypothèse d'Ampère sur la constitution des aimants une formule qui représente l'intensité de l'aimantation temporaire développée par une force magnétisante de grandeur donnée dans un barreau de fer ayant la forme d'un ellipsoïde de révolution. M. de Quintus Icilius soumet cette formule à l'épreuve de l'expérience, et, après avoir constaté qu'elle ne s'accorde pas avec les résultats de ses mesures, il cherche à en modifier la forme de manière à obtenir une expression empirique de ces résultats. Il ne s'explique pas d'ailleurs sur la cause d'où peut résulter le désaccord de la théorie et de l'expérience.

Il suffirait peut-être, pour s'en rendre compte, de remarquer que la théorie de M. Weber n'est rigoureusement applicable qu'au cas idéal d'un fer *parfaitement doux*.

Sur la différence des résultats que donne le mélange des couleurs, suivant qu'il a lieu sur la palette du peintre, ou sur un disque tournant à secteurs diversement colorés; par M. Dove (p. 142-165).

Lorsque M. Helmholtz eut découvert que le jaune et le bleu du spectre donnent du blanc par leur mélange, il expliqua de la manière suivante comment le mélange d'une matière colorante jaune

avec une matière colorante bleue produit presque constamment du vert : « Le vert, dit-il, ne peut être produit que par la lumière qui a pénétré dans l'intérieur du mélange et qui revient à l'observateur après avoir traversé des particules bleues et des particules jaunes, tandis que la diffusion superficielle donne du blanc. Les matières bleues ne laissant en effet passer que le violet, le bleu et le vert, les matières jaunes ne laissant passer que le rouge, le jaune et le vert, la lumière verte est la seule qui puisse traverser successivement ces deux sortes de matières. » (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 505.)

La confirmation et l'extension de cette remarque de M. Helmholtz sont l'objet principal des expériences variées et ingénieuses rapportées par M. Dove dans son Mémoire. M. Dove a en outre égard aux effets possibles de la fluorescence des matières colorantes.

Sur la glace des lacs d'eau douce; par M. Deicke (p. 165-174).

Description de quelques faits observés sur les portions inférieures du lac de Constance pendant l'hiver de 1860 à 1861.

Sur la condensation des vapeurs à la surface des corps solides; par M. Magnus (p. 174-186).

Sera traduit dans ces *Annales*.

Sur l'influence de la condensation des vapeurs dans les expériences relatives à la diathermansie; par M. Magnus (p. 186-188).

Réponse à des critiques de M. Tyndall, dont il n'a pas été fait mention dans ces *Annales*.

Second numéro de 1864.

Détermination du système cristallin et des constantes optiques du tartrate double de potasse et de soude; influence de la température sur ces constantes optiques; détermination des indices de réfraction de l'eau distillée et de l'huile de navets à diverses températures; par M. Müttrich (p. 192-239).

Les deux premières parties indiquées au titre de ce Mémoire

ont seules été publiées; on attendra que la publication soit complète pour en donner un extrait sommaire.

Sur les axes optiques des surfaces de l'onde de Cauchy et de Neumann; par M. Pochhammer (p. 239-250).

L'auteur, en conservant à l'expression d'*axe optique* la signification ordinaire de direction normale à un plan tangent commun aux deux nappes de la surface de l'onde, recherche d'une manière générale les axes optiques des surfaces de l'onde auxquelles conduisent les théories de la double réfraction données par Neumann et par Cauchy. Il trouve que ces surfaces ont en général vingt axes optiques, parmi lesquels deux au moins sont imaginaires et dix-huit peuvent être réels. Ensuite il examine sous quelles conditions ces dix-huit axes réels se réduisent à deux, et il trouve que, si la théorie de Neumann est exacte (c'est-à-dire si les vibrations de la lumière polarisée sont parallèles au plan de polarisation), la surface de l'onde devient identique à la surface de Fresnel. Au contraire, dans la théorie de Cauchy, lorsque le nombre des axes optiques réels se réduit à deux, la surface de l'onde ne fait que se rapprocher de la surface de Fresnel, sans se confondre entièrement avec elle; en particulier, dans les trois sections principales, aucun des rayons ne doit suivre rigoureusement la loi de Descartes. Cette dernière conséquence permettrait à des expériences précises de prononcer sur la valeur relative des deux théories.

Sur la différence de l'oxygène actif et de l'oxygène ordinaire; par M. Clausius (p. 250-268).

M. Clausius a émis, il y a quelques années, sur la nature de l'oxygène ordinaire et de l'oxygène actif ou ozone, une hypothèse qui se rapproche plus ou moins d'hypothèses proposées antérieurement par d'autres savants (1), et qu'il exprime dans les deux propositions suivantes:

1° *L'oxygène ordinaire est formé d'atomes réunis en groupes binaires, l'oxygène actif d'atomes isolés;*

---

(1) Notamment par MM. Favre et Silbermann, Gerhardt, Brodie.

2° *Les deux atomes qui constituent une molécule d'oxygène ordinaire se trouvent dans des états électriques opposés.*

A ces deux hypothèses fondamentales étaient jointes les deux hypothèses accessoires suivantes :

3° *Les deux atomes isolés qui proviennent du dédoublement d'une molécule d'oxygène ordinaire, perdent immédiatement leur électricité positive ou négative et passent à l'état neutre ;*

4° *Les atomes demeurant isolés, si un volume d'ozone contient le même nombre de molécules qu'un même volume de tout autre gaz simple, la densité de l'ozone doit être la moitié de celle de l'oxygène ordinaire.*

L'hypothèse troisième n'est guère compatible avec l'existence de l'antozone, ni avec la propriété aujourd'hui bien connue de l'ozone d'exercer deux actions opposées sur l'oxygène tenu en combinaison. Aussi M. Clausius croit-il à propos de l'abandonner. Il admet en conséquence que l'ozone est formé d'atomes électro-négatifs, et l'antozone d'atomes électro-positifs ; en outre, il estime probable que les atomes d'ozone gardent constamment leur état électro-négatif, mais il ne pense pas que les faits jusqu'ici connus autorisent une conclusion également précise relativement à l'antozone.

Quant à l'hypothèse quatrième, elle est devenue absolument inadmissible depuis que les expériences récentes de M. Babo et de M. Soret ont définitivement établi que l'oxygène ozonisé augmente de volume en passant à l'état d'oxygène ordinaire. Pour concilier ce phénomène remarquable avec son hypothèse fondamentale, M. Clausius suppose maintenant que les atomes isolés de l'oxygène actif peuvent s'unir en vertu d'une faible affinité aux molécules binaires de l'oxygène ordinaire ; la densité du gaz se trouve ainsi augmentée, sans que l'activité chimique propre aux atomes isolés négatifs ou positifs soit sensiblement diminuée.

Sur le mécanisme physique du frottement de glissement des corps solides; par M. Landsberg (p. 283-307).

Ce travail se rapporte principalement au rôle que peut jouer dans le frottement la couche d'air adhérente aux corps solides. L'auteur, qui a évidemment des connaissances étendues en méca-

nique pratique, paraît ignorer les premiers principes de la théorie mécanique de la chaleur. On est du moins autorisé à le supposer par la phrase suivante (p. 295) : « Le frottement se manifeste par des élévations de température, et il y aurait peut-être un rapport simple entre la température et la résistance au frottement, si les phénomènes calorifiques n'avaient pas pour conséquence une modification de l'état des couches en contact. »

Sur l'extra-courant d'un courant induit; par M. Poggendorff (p. 307-318).

Si l'on fait communiquer la bobine induite A d'un appareil d'induction avec une autre bobine B, et qu'entre deux points du circuit ainsi constitué on établisse une dérivation, au moment où un courant sera induit dans A on pourra, dans la dérivation, observer les effets de l'extra-courant développé par les réactions inductrices des spires de B. En particulier, si le fil de dérivation est interrompu quelque part, il se produit dans cette interruption une vive étincelle, et comme cet effet est augmenté lorsqu'on introduit un faisceau de fils de fer dans la bobine B, il est difficile de ne pas le rapporter à l'extra-courant engendré par cette bobine.

Observation acoustique; par M. Stricker (p. 335).

Sans intérêt; relative au bruit des voitures.

PHILOSOPHICAL MAGAZINE. — Numéro de janvier 1864.

Sur la formule de la vitesse du son de Laplace; par M. John Le Conte (p. 1-33).

La formule de la vitesse du son de Laplace a été depuis quelques années, en Angleterre, l'objet de nombreuses critiques. M. Le Conte montre que les auteurs de ces critiques n'ont pas compris le principe physique du raisonnement de Laplace, et qu'ils ont traité des problèmes d'analyse mathématique qui n'ont pas réellement de rapport avec le problème physique de la propagation du son dans les gaz.

Sur le relief stéréoscopique des peintures de Chimenti; par M. Brewster (p. 33-36).

Note relative à une discussion historique sur l'origine du stéréoscope.

Sur quelques effets produits par un fluide en mouvement; par M. Georges Rodwell (p. 36-41).

Sans intérêt; résultats numériques de quelques expériences sur la quantité d'air entraînée par l'eau dans des appareils de laboratoire analogues à une trompe.

Sur la pile à gaz de Grove; par M. Malone (p. 54-56).

M. Malone remarque que dans une pile de Grove, dont le circuit n'est pas fermé, le volume des gaz diminue peu à peu, surtout celui de l'hydrogène. Il explique correctement cet effet par la combinaison des gaz dissous dans l'eau sous l'influence du platine platiné, et il regarde cette combinaison comme une condition essentielle de l'activité voltaïque de l'appareil. Elle produirait un développement sensible d'électricité de tension aux deux pôles, et, lorsqu'on viendrait à fermer le circuit, la décharge de cette électricité, en déterminant une première décomposition de l'eau, permettrait au courant électrique de s'établir.

Sur l'histoire du principe de la conservation de l'énergie; par M. Colding (p. 56-64).

Voyez plus haut la traduction de cet article, p. 466.

Numéro de février 1864.

Idées spéculatives sur la constitution de la matière; par M. Graham (p. 81-84).

M. Graham expose très-sommairement une hypothèse suivant laquelle tous les atomes matériels seraient identiques et ne différeraient les uns des autres que par des mouvements particuliers que leur auraient communiqués des impulsions primordiales.

Sur la théorie dynamique de la chaleur; par M. Joseph Gill (p. 84-92).

M. Gill conteste qu'il y ait travail produit lorsqu'un gaz se dilate, par suite de l'élévation de sa température, en soulevant un piston qui supporte la pression de l'atmosphère. Il se considère comme autorisé, par une longue pratique des phénomènes de la vapeur, à admettre que la chaleur totale de vaporisation est constante, etc.

Sur la théorie de la vitesse du son; par M. Challis (p. 92-98).

Réponse aux remarques de M. Le Conte contenues dans son Mémoire sur le problème de la vitesse du son; par M. Earnshaw (p. 98-104).

Réponse aux remarques de M. Le Conte; par M. Potter (p. 104-107).

MM. Challis, Earnshaw et Potter répondent aux critiques que M. Le Conte avait faites de leurs vues sur la propagation du son. Nous croyons inutile d'entrer dans aucun détail sur cette controverse.

Formule barométrique résultant des observations faites par M. Glaisher dans huit ascensions aérostatiques en 1862; par M. Paul de Saint-Robert (p. 122-140).

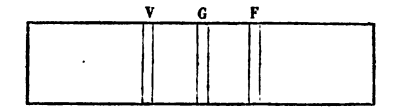
L'auteur représente par une formule empirique les températures décroissantes observées par M. Glaisher dans ses ascensions aérostatiques, et se sert de cette formule empirique pour corriger la formule hypsométrique connue de Laplace. L'influence de cette correction est négligeable tant qu'on applique la formule au calcul de faibles différences de niveaux, c'est-à-dire dans le seul cas où l'usage des formules hypsométriques soit légitime.

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSELLE DE GENÈVE. — Numéro de mars 1864.

De la conductibilité de la glace pour la chaleur; par M. Lucien de la Rive (p. 177-206).

Ce travail intéressant contient : 1° une comparaison de la conductibilité de la glace avec celle du verre; 2° une mesure absolue de la conductibilité du verre; 3° des applications à la physique du globe.

Pour comparer les conductibilités de la glace et du verre, l'auteur fixe dans une auge en bois une lame de verre V, une lame



de glace G (obtenue en congelant de l'eau entre deux lames de fer minces) et une lame de fer F; il verse du mercure entre les trois lames, de l'eau à zéro du côté de la lame V, de l'essence de térébenthine refroidie du côté de la lame F, et il observe les variations de température de deux thermomètres plongés dans les masses de mercure. A l'instant où le thermomètre plongé entre V et G atteint son minimum de température, le mercure contenu dans cet espace ne reçoit ni ne gagne de chaleur; les flux calorifiques qui traversent V et G sont donc égaux à cet instant, et en appelant k et e la conductibilité et l'épaisseur du verre, k' et e' celle de la glace, $-\theta$ et $-\theta'$ les températures inférieures à zéro des deux thermomètres, on a

$$\frac{k\theta}{e} = \frac{k'(\theta' - \theta)}{e'},$$

la température des masses de mercure devant être considérée comme sensiblement égale à celle des surfaces qu'elles touchent.

Trois expériences ont donné pour le rapport $\frac{k'}{k}$ les valeurs

	1,77
	1,76
	1,75
Moyenne...	1,75

La conductibilité absolue du verre a été déduite de l'observation de l'abaissement de température qu'éprouve, en un temps donné, une masse de mercure séparée par une lame de verre d'une masse de glace pilée. Deux expériences ont donné, pour la quantité de chaleur qui traverse en une seconde une lame de verre de 1 mètre carré de surface et de 1 millimètre d'épaisseur, dont les faces ont des températures différentes de 1 degré, le nombre 0,13. On conclut de là et des expériences de comparaison entre la glace et le verre, que la quantité analogue pour la glace serait 0,23.

M. Lucien de la Rive remarque ensuite que lorsqu'une eau tranquille est recouverte d'une couche de glace dont l'épaisseur va en augmentant avec le temps, on peut à chaque instant regarder la chaleur dégagée par la congélation de l'eau, qui a lieu sous la glace déjà formée, comme sensiblement égale à la chaleur qui se dissipe au travers de la glace par voie de conductibilité, la chaleur communiquée à la glace par l'eau sous-jacente étant dans la plupart des cas négligeable. Donc, si l'on appelle $-u$ la température de la surface supérieure de la glace, x l'épaisseur de la couche déjà formée, dx l'accroissement qu'éprouve cette épaisseur en un temps infiniment court dt, l la chaleur que dégage en se formant 1 centimètre cube de glace, on aura

$$\frac{k' u dt}{x} = l dx.$$

Mais u est lié à la température $-u'$ de l'atmosphère par la relation

$$\frac{k' u}{x} = h(u' - u),$$

h étant le coefficient de conductibilité extérieure de la glace.

Donc

$$u = \frac{hu'x}{k' + hx},$$

et par suite

$$\frac{hk'u'}{k' + hx} dt = ldx,$$

d'où en intégrant

$$t = \frac{l}{u'} \left(\frac{x}{h} + \frac{x^2}{2k'} \right),$$

si l'on compte le temps à partir du moment où la congélation a commencé, et si l'on regarde la température u' de l'atmosphère comme invariable.

On voit par là que lorsque la glace est peu épaisse, son épaisseur augmente proportionnellement au temps, et lorsqu'elle est très-épaisse, proportionnellement à la racine carrée du temps. L'accroissement d'épaisseur doit donc se faire avec une vitesse décroissante. Ce résultat a été confirmé par des observations sur le lac de Genève au mois de janvier 1864.

COMPTES RENDUS MENSUELS (MONATSBERICHTE) *DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE BERLIN. — Numéro de janvier* 1864.

Sur un nouveau prisme polariseur; par M. Dove (p. 42 et 43).

C'est un prisme rectangle et isocèle de spath, taillé de façon que l'une des faces de l'angle droit soit parallèle à l'axe. Il est facile de voir qu'un faisceau lumineux qui tombe suivant cette direction se réfléchit totalement sur la face hypoténuse et s'y décompose en deux faisceaux distincts polarisés à angle droit, qui sortent presque achromatiques par la troisième face.

PROCES-VERBAUX (PROCEEDINGS) *DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE LONDRES.* — *Séance du 7 janvier* 1864.

Résultats des observations horaires de la déclinaison magnétique faites à Port Kennedy dans l'hiver de 1858-1859, et comparaison de ces résultats avec ceux des observations faites à Point-Barrow en 1852, 1853 et 1854; par le général Sabine.

Non susceptible d'analyse.

Séance du 14 *janvier* 1864.

Sur les variations magnétiques observées à Greenwich; par M. Wolf (de Zurich).

M. Wolf annonce que les variations diurnes de la déclinaison observées à Greenwich s'accordent avec une relation qu'il a établie entre le phénomène de la déclinaison et l'abondance des taches solaires.

Séance du 21 *janvier* 1864.

Sur l'échelle des instruments à sons fixes; par M. Alexandre Ellis (p. 93-108).

N'offre d'intérêt qu'au point de vue musical.

Séance du 28 *janvier* 1864.

Sur l'orage du 3 décembre 1863; par M. Hartnup.

Relevé des observations continues du baromètre, de l'udomètre et de l'anémomètre d'Osler, faites à l'Observatoire de Liverpool du 30 novembre au 5 décembre 1863.

Résultats de la comparaison de certaines indications des magnétographes de Kew et de Lisbonne; par MM. Balfour Stewart et Capello (p. 111-120).

Cette comparaison a montré que les courbes de la variation de l'intensité de la force magnétique horizontale se ressemblent beaucoup à Kew et à Lisbonne; qu'il en est de même des courbes de la déclinaison, mais que les courbes de la force verticale n'ont entre elles presque aucun rapport.

Séance du 11 *février* 1864.

Sur la mécanique moléculaire; par M. Joseph Bayma (p. 126-135).

Spéculations philosophiques et hypothèses physiques trop brièvement exposées pour qu'il soit possible de les juger et même de s'en faire une idée nette.



TABLE DES MATIÈRES.

TOME Ier. (4e SÉRIE.)

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I. — Mémoire sur l'évaluation en unités de poids des actions électrodynamiques. — Recherches hydrauliques.

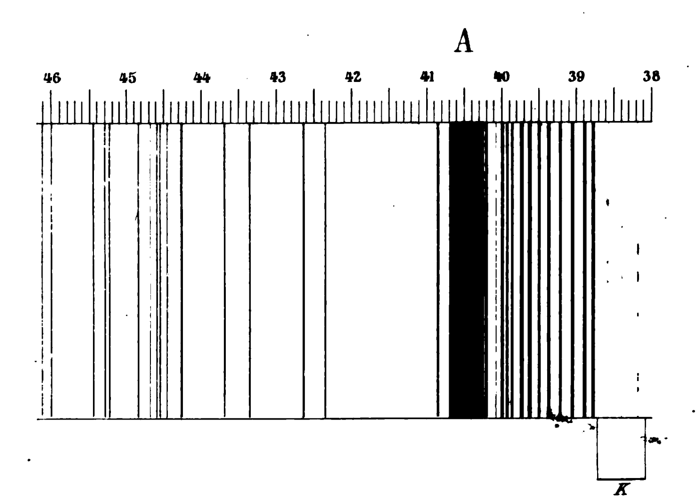
Pl. II et III. — Recherches sur le spectre solaire et sur les spectres des corps simples.

FIN DE LA TABLE DU TOME PREMIER. (4e SÉRIE.)

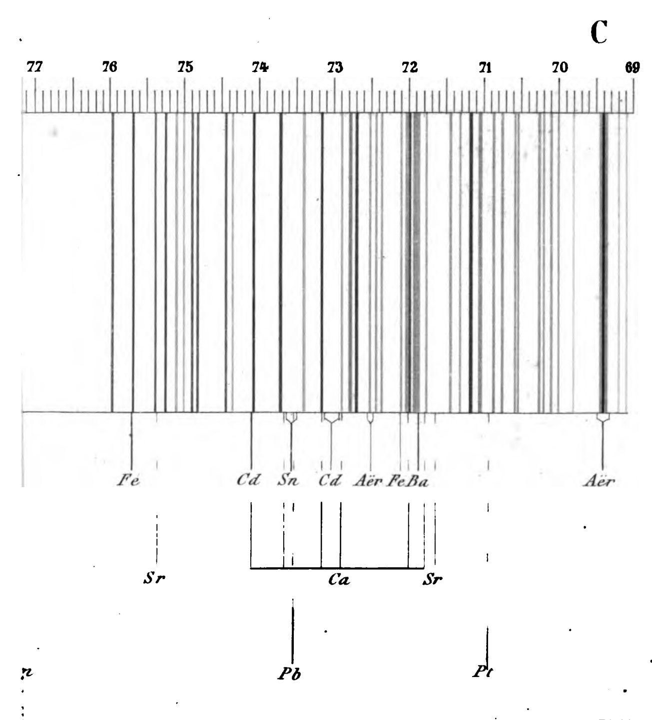
PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

G. Kirchhoff.

A



C



..l. G. Kirchhoff.

